



# Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt

Michael Delalande

## ► To cite this version:

Michael Delalande. Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00371313

**HAL Id: tel-00371313**

**<https://theses.hal.science/tel-00371313>**

Submitted on 27 Mar 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Présentée par

Michaël DELALANDE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1  
Spécialité : PHYSIQUE

---

## Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt

---

soutenue le 17 décembre 2007 devant la commission d'examen

Monsieur	OLIVIER ISNARD	Président
Madame	CATHERINE AMIENS	Rapporteur
Madame	VÉRONIQUE DUPUIS	Rapporteur
Monsieur	CHRISTOPHE PETIT	Examineur
Monsieur	PETER REISS	Examineur
Monsieur	YVES SAMSON	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
CEA - GRENOBLE



# Remerciements

Cette thèse a été préparée au sein du Service de Physique des Matériaux et Microstructures du Département de Physique de la Recherche Fondamentale du CEA Grenoble. À ce titre, je remercie Noël MAGNEA et Jean-Michel GÉRARD de m'avoir accueilli au sein de ce groupe et de m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse.

Une partie de ces travaux a été réalisée au Laboratoire d'Électronique Moléculaire, Organique et Hybride du CEA Grenoble. Je remercie Jean-Pierre TRAVERS et David DJURADO de m'y avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les équipements scientifiques nécessaires à la synthèse de nanoparticules par voie chimique.

Je voudrais remercier Catherine AMIENS, professeur à l'Université Paul SABATIER de Toulouse, et Véronique DUPUIS, directeur de recherche au CNRS de Lyon, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Olivier ISNARD, professeur à l'Université Joseph FOURIER de Grenoble, pour avoir présidé mon jury de thèse, ainsi que Christophe PETIT, professeur à l'Université Pierre et Marie CURIE de Paris, pour avoir participé à ce jury.

Je tiens vivement à remercier mon directeur de thèse, Yves SAMSON, pour la qualité de son encadrement et pour sa grande disponibilité. Nos fréquentes discussions et ces remarques pertinentes m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mon travail. Je le remercie également pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit et pour la préparation de la soutenance. Pour tout ça, une nouvelle fois, merci Yves.

Je remercie également Peter REISS pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de cette thèse. Merci de m'avoir fait profiter de ton expérience dans la synthèse chimique de nanoparticules.

Ce travail de thèse a été l'occasion de collaborations avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier :

Pascale BAYLE-GUILLEMAUD et Violaine SALVADOR pour m'avoir formé à la microscopie électronique (en transmission et à balayage) et pour ces belles et délicates manipulations de recuit *in-situ*.

Toute l'équipe du SGX, Stéphanie POUGET, Bernard MONGELLAZ, Jacques PECAUT, Edith BELLET-AMALRICH et en particulier Isabelle SCHUSTER pour m'avoir permis de réaliser les expériences de diffraction de rayons X et pour leur aide dans l'analyse des résultats.

Alain MARTY, Robert MOREL et Matthieu JAMET pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir sur les propriétés magnétiques des agrégats de FePt.

Jean-François JACQUOT dont les précieux conseils m'ont été très utiles pour les mesures SQUID.

Jean-Christophe PILLET pour avoir conçu et mis en place un four de recuit spécialement dédié à mes expériences.



Toutes les personnes qui ont participé au projet CAMAIEU, et en particulier Olivier PLANTEVIN et Hervé CRUGUEL pour avoir réalisé les expériences d'irradiation.

Jean-Jacques ALLEGRAUD et Gérard LAPERTOT pour leur aide dans la micro-analyse X.

Frédéric OTT et Grégory CHABOUSSANT pour les expériences de diffusion de neutrons au LLB, ainsi que Gilles RENAUD et Odile ROBACH pour le GISAXS à l'ESRF.

Je tiens à remercier également tous les autres membres du laboratoire NM : Lucien NOTIN, Ariel BRENAC, Patrick WARIN et Cyrille BEIGNÉ pour la bonne ambiance qu'ils font régner au labo.

Un grand merci à tous mes amis grenoblois pour les très bons moments que nous avons passé ensemble : Pierre (merci pour ton aide précieuse dans la synthèse chimique et pour nos nombreuses sorties de ski de rando), Myriam, Mustapha, Julia, Sandrine, Pierre D., Emanuela, Dine, Lorette, Laurent, Guillaume, François, Virginie, Anastasia (bonne chance pour la poursuite du sujet), Jean-Philippe (merci pour ces nombreuses sorties d'escalade), Thomas, Nicolas et tous les thésards et post-docs du labo NM : Andrei et Thu-Nhi (qui ont partagé mon bureau), Damien, Thibault, Louis, Ing-Song, Aurélien, Céline, Jérôme, Florent, Anthony et Guillaume. Merci encore pour toutes ces soirées, restos, randonnées et sorties de ski !

Pour finir, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien tout au long de mes études.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Perspectives appliquées et enjeux fondamentaux</b>	<b>5</b>
1.1 Les média magnétiques . . . . .	6
1.1.1 Le disque dur magnétique : principe et problèmes . . . . .	6
1.1.2 Solutions pour l'avenir . . . . .	11
1.1.3 Conclusion . . . . .	14
1.2 Applications issues de la biologie . . . . .	15
1.2.1 Séparation magnétique . . . . .	15
1.2.2 Vectorisation de médicaments (délivrance ciblée) . . . . .	16
1.2.3 L'hyperthermie magnétique . . . . .	17
1.2.4 Agent de contraste en IRM . . . . .	18
1.2.5 Conclusion . . . . .	18
1.3 Enjeux fondamentaux . . . . .	19
<b>2 Nanoparticules de FePt : fondements théoriques et état de l'art</b>	<b>21</b>
2.1 Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FePt . . . . .	21
2.1.1 Structure cristallographique de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ . . . . .	21
2.1.2 Propriétés magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ . . . . .	25
2.2 Effet de la taille sur la structure cristalline et la morphologie des particules . . . . .	26
2.2.1 Structure cristalline des nanoparticules (paramètre de maille) . . . . .	26
2.2.2 Morphologie des nanoparticules . . . . .	27
2.3 Physique du renversement d'aimantation de nanoparticules magnétiques	28
2.3.1 Le superparamagnétisme . . . . .	28
2.3.2 Le modèle de STONER-WOHLFARTH . . . . .	31
2.4 Synthèse par voie chimique de nanoparticules de FePt . . . . .	33
2.4.1 Modèle de croissance de nanoparticules . . . . .	33
2.4.2 État de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePt . . . . .	36

2.4.3	Voies explorées vers l'obtention de nanoparticules de fortes anisotropies magnétiques . . . . .	39
2.4.4	Conclusion . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>47</b>
3.1	Dispositif expérimental pour la synthèse chimique de nanoparticules de FePt . . . . .	47
3.1.1	Montage expérimental . . . . .	47
3.1.2	Protocoles de synthèse de nanoparticules de FePt . . . . .	48
3.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	52
3.2.1	Distribution de taille des nanoparticules de FePt . . . . .	53
3.2.2	Microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR) . . . . .	54
3.3	Diffraction de rayons X . . . . .	55
3.3.1	Principes de la diffraction de rayons X . . . . .	55
3.3.2	Description et méthode d'exploitation des mesures de diffraction de rayons X . . . . .	57
3.3.3	Estimation de la taille des cristallites et du paramètre d'ordre à longue distance . . . . .	60
3.4	Caractérisation magnétique . . . . .	63
3.4.1	Magnétométrie SQUID . . . . .	63
3.4.2	Détails des mesures d'aimantation . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Propriétés physiques de nanoparticules de FePt : une étude comparative</b>	<b>71</b>
4.1	Protocole A : $Fe^0 Pt^{2+}$ dioctylether . . . . .	71
4.1.1	Description du protocole de synthèse . . . . .	71
4.1.2	Propriétés structurales . . . . .	72
4.1.3	Propriétés magnétiques . . . . .	88
4.1.4	Conclusions . . . . .	96
4.2	Protocole B : $Fe^0 Pt^{2+}$ dibenzylether . . . . .	97
4.2.1	Description du protocole de synthèse . . . . .	97
4.2.2	Propriétés structurales . . . . .	98
4.2.3	Propriétés magnétiques . . . . .	108
4.2.4	Conclusion . . . . .	112
4.3	Protocole C : $Fe^{2-} Pt^{2+}$ dioctylether . . . . .	112
4.3.1	Description du protocole de synthèse . . . . .	112
4.3.2	Propriétés structurales . . . . .	113
4.3.3	Propriétés magnétiques . . . . .	117
4.3.4	Conclusion . . . . .	121

4.4	Synthèse et conclusion de l'étude comparative . . . . .	122
4.4.1	Propriétés structurales . . . . .	122
4.4.2	Propriétés magnétiques . . . . .	124
4.4.3	Conclusions . . . . .	125
4.5	Influence de l'acide et l'amine oléique sur les propriétés des particules de FePt . . . . .	126
4.5.1	Synthèse avec un fort excès d'acide oléique et d'amine oléique . . . . .	127
4.5.2	Synthèse avec un fort excès d'amine oléique par rapport à l'acide oléique . . . . .	130
4.6	Modèle de croissance des nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Recherche de voies de synthèse vers des nanoparticules FePt de composition homogène</b>	<b>139</b>
5.1	Protocole D : Synthèse de nanoparticules de FePt avec le pentadécanenitrile . . . . .	140
5.1.1	Différentes voies possibles pour obtenir des particules de composition homogène . . . . .	140
5.1.2	Influence de la quantité de ligands sur les propriétés structurales des nanoparticules . . . . .	141
5.1.3	Propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt de composition plus homogène . . . . .	149
5.1.4	Conclusion du protocole nitrile . . . . .	153
5.2	Protocole E : procédé polyol $Fe^{2+}$ $Pt^{2+}$ TEG . . . . .	154
5.2.1	Propriétés structurales . . . . .	155
5.2.2	Propriétés magnétiques . . . . .	157
5.2.3	Conclusion du protocole TEG . . . . .	160
5.3	Conclusion . . . . .	160
<b>6</b>	<b>Mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt</b>	<b>161</b>
6.1	Recuit thermique . . . . .	162
6.1.1	Mise en ordre chimique par recuit . . . . .	162
6.1.2	Mécanismes de mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt de structure cœur-coquille . . . . .	168
6.2	Microscopie électronique en transmission : recuit « in-situ » . . . . .	173
6.2.1	Particules cœur-coquille : FePt@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	173
6.2.2	Particules de FePt homogènes en composition . . . . .	179
6.2.3	Conclusion . . . . .	184
6.3	Mise en ordre assistée par irradiation par des ions légers . . . . .	184
6.3.1	Processus physique mis en jeu lors de l'irradiation . . . . .	185

6.3.2	Développement de méthodes pour le dépôt des nanoparticules en films minces . . . . .	186
6.3.3	Résultats et disussion . . . . .	190
6.3.4	Conclusion . . . . .	201
<b>Conclusion</b>		<b>205</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>211</b>
	Conversion unités CGS en SI . . . . .	211
	Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM) . . .	211
	Formules développées des molécules citées . . . . .	213
<b>Bibliographie</b>		<b>213</b>

# Introduction

Les études fondamentales de nanoparticules magnétiques connaissent un intérêt croissant du fait de la diversité de leurs champs d'applications, principalement dans le domaine des biotechnologies (séparation magnétique, hyperthermie magnétique, délivrance ciblée de médicaments, ...) et du stockage magnétique de données.

Dans ce dernier domaine, les progrès rapides des densités d'enregistrement supportées par les médias magnétiques amènent à explorer de nouvelles voies pour la synthèse de média à ultra haute densité de stockage de l'information ( $> 1 \text{ Tbit/in}^2$ ). De telles densités impliquent l'utilisation de supports d'enregistrement constitués de grains ferromagnétiques de quelques nanomètres seulement. Les technologues se heurtent alors à des limites physiques d'ordre fondamental : à ces échelles, la barrière d'énergie séparant les deux états stables de l'aimantation d'un grain magnétique devient comparable à l'énergie thermique. Il s'ensuit une fluctuation aléatoire de la direction de l'aimantation du fait de l'agitation thermique, fluctuation qui affecte la pérennité de l'information enregistrée. Ce phénomène, appelé superparamagnétisme, limite la densité de stockage atteignable par les technologies actuelles (médias à aimantation perpendiculaire) aux alentours de  $500 \text{ Gbit/in}^2$ .

Une des évolutions inévitables pour la réalisation de média à ultra hautes densités de stockage ( $> \text{Tbit/in}^2$ ) [1] repose sur l'utilisation de matériaux à forte anisotropie, tels que la phase  $L1_0$  de l'alliage FePt. Le principal intérêt de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  de l'alliage FePt, qui peut être vue comme une alternance de plans atomiques purs de fer et de platine, réside dans son anisotropie magnétocristalline uniaxiale gigantesque ( $7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ). Pour ce matériau, le diamètre critique, c'est à dire la taille minimale d'un grain présentant une aimantation stable à température ambiante, est de l'ordre de 3 nm. De plus, il semble également inévitable de modifier profondément l'architecture des média supportant l'information magnétique. Il s'agit actuellement d'une couche mince magnétique à la structure granulaire. Dans celle-ci, la surface occupée par un bit d'information correspond à de nombreux grains ( $\approx 100$ ), ce qui est rendu nécessaire par la dispersion des propriétés (taille, anisotropie,...) de ces grains. Bien évidemment, cette contrainte qui impose une taille de grains bien inférieure à celle du bit, aggrave les difficultés associées à l'approche de la limite superparamagnétique. À plus long terme, les média discrets, où chaque bit d'information est enregistré dans un plot magnétique individuel, remplaceront sans doute les couches minces magnétiques granulaires actuellement utilisées. Cependant, dès lors qu'un seul plot supporte un bit d'information, de tels média requièrent une très faible dispersion des propriétés - telles que la position, la taille, l'anisotropie,...

- de ces plots individuels. De tels réseaux de plots magnétiques peuvent être réalisés par lithographie électronique [2, 3] ou par *nano-imprint* [4], technique qui consiste à utiliser un premier substrat gravé par lithographie électronique pour en transférer le motif de manière répétée par pressage. Peut-être à plus long terme, une alternative séduisante à ces techniques, relativement coûteuses, consiste à utiliser des processus d'auto-organisation.

Une avancée conceptuelle majeure a été réalisée dans ce domaine par S. Sun en 2000 en montrant la possibilité d'obtenir un réseau parfait de nanoparticules monodisperses de FePt sur des distances de plusieurs centaines de nanomètres, par un processus d'auto-organisation [5]. Ces nanoparticules de FePt, de 3 à 10 nm de diamètre avec une dispersion de taille de 5%, sont synthétisées par voie chimique. Lorsqu'elles sont déposées sur un substrat, ces nanoparticules s'auto-organisent en un réseau qui peut être carré ou hexagonal suivant le type de ligand utilisé lors de leur synthèse. Toutefois, de nombreux problèmes doivent être résolus avant qu'un disque dur basé sur cette solution ne voit le jour.

L'obstacle majeur réside dans le fait que les nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole de SUN *et al.* sont dans la phase chimiquement désordonnée et que des recuits à hautes températures (650°C) sont nécessaires pour obtenir la phase L1<sub>0</sub>, de forte anisotropie magnétocristalline. Sans précaution particulière, ces traitements thermiques s'accompagnent inévitablement de la coalescence des particules de FePt et les avantages liés à la synthèse chimique (faible dispersion en taille et auto-organisation spontanée) sont perdus.

Depuis, de nombreuses équipes de recherche ont étudié la synthèse de nanoparticules de FePt par voie chimique. Devant la difficulté de contrôler précisément leurs propriétés physiques, telles que leur taille moyenne et leur composition chimique, une multitude de protocoles différents a été exploré au cours de ces dernières années, chacun présentant des avantages et des inconvénients. Pour palier au problème de la coalescence des particules lors des recuits, de nombreuses méthodes ont été proposées avec plus ou moins de succès (synthèse directe de particules partiellement ordonnées, dopage avec un élément chimique de faible énergie de surface, ...). La méthode sans doute la plus prometteuse et actuellement la seule capable de produire des nanoparticules de FePt monodisperses dans la phase L1<sub>0</sub>, est celle proposée en 2005 par ELKINS *et al.* [6] qui consiste à recuire les particules de FePt dans une matrice de NaCl.

Dans ce contexte, cette thèse a été réalisée entre deux laboratoires : le Laboratoire Nanostructures et Magnétisme et le Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride du CEA Grenoble. Le premier possède des moyens et une expertise dans le domaine des études magnétiques et structurales, et le second une forte expérience et les moyens associés à la synthèse chimique de nanoparticules telles que des nanocristaux semiconducteurs fluorescents. Les objectifs de cette thèse étaient d'une part, la recherche de voies de synthèse permettant un contrôle clair de la taille des particules (de 5 à 8 nm) et de leur dispersion en taille, et d'autre part, la compréhension de leurs propriétés structurales et magnétiques ainsi que l'exploration de

voies originales, telles que l'irradiation par des ions légers, pour induire la mise en ordre chimique.

Aucun des protocoles de synthèse publiés que nous avons étudiés n'a pu donner des particules à la fois de grandes tailles ( $> 5$  nm) et stœchiométrique ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ). L'analyse précise de leur structure, confortée par des mesures magnétiques, a permis une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules de FePt. Cette étude a abouti à un protocole de synthèse donnant un meilleur contrôle sur la structure des nanoparticules.

Concernant les processus de mise en ordre chimique, nous avons exploré, en plus des recuits conventionnels, une voie très novatrice qui repose sur l'irradiation, à température modérée, par des ions Hélium : la création de paires de Frenkel permet d'accroître la diffusion en volume et d'abaisser la température de mise en ordre chimique. Des études menées précédemment au laboratoire montrent que l'irradiation par des ions  $\text{He}^+$  à des températures modérées donne des résultats spectaculaires en permettant la mise en ordre chimique de couches minces de FePt à seulement  $350^\circ\text{C}$  [7].

Venons en au contenu de ce manuscrit.

Le premier chapitre, introductif, présente les perspectives appliquées des nanoparticules de FePt dans les domaines de l'enregistrement magnétique et des biotechnologies. La première partie, consacrée à l'enregistrement magnétique dans les disques durs, permet de comprendre les limitations des média magnétiques actuels. Les différentes solutions envisagées qui permettront, à long terme, d'accéder aux très hautes densités d'enregistrement, sont présentées dans une deuxième partie.

Le deuxième chapitre présente les principes théoriques et l'état de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePt. Les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FePt sont décrites dans une première partie, qui est suivie par la présentation des modèles théoriques décrivant le comportement magnétique de nanoparticules magnétiques. Concernant la synthèse chimique des nanoparticules de FePt, le principe général de la croissance est décrit et enfin les principaux protocoles publiés pour la synthèse de nanoparticules de FePt sont présentés.

Le troisième chapitre est consacré à la description des différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les particules de FePt, ainsi qu'à celles des procédures mises en œuvre pour traiter et exploiter les données.

Le quatrième chapitre traite de la structure et des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique. Les premières parties sont consacrées à l'étude de 3 des nombreux protocoles de synthèse étudiés dans cette thèse. Puis, un modèle de nucléation et de croissance, commun aux 3 protocoles, est proposé afin d'expliquer la structure particulière des nanoparticules obtenues avec ces protocoles.

La cinquième partie traite des propriétés physiques de nanoparticules de FePt synthétisées à partir d'un nouveau protocole de synthèse établi à partir des conclusions du chapitre 4.

Le dernier chapitre concerne la mise en ordre chimique des nanoparticules de



FePt. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus lors de recuits thermiques, puis les mécanismes de mise en ordre chimique déterminés à partir de recuit in-situ dans un microscope électronique en transmission. Enfin, les premiers résultats concernant la mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt par irradiation à température modérée avec des ions  $\text{He}^+$  seront présentés.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en abordant ce qui, à nos yeux, constitue les avancées de ce travail et les perspectives qu'il ouvre.

# Chapitre 1

## Perspectives appliquées et enjeux fondamentaux

De nos jours, les besoins en matière de stockage de données sont de plus en plus importants. On peut aujourd'hui distinguer 3 types de média permettant le stockage pérenne de quantités élevées d'information : ceux basés sur l'optique (CD, DVD, etc.), les mémoires solides issues de la microélectronique (mémoires Flash...), et ceux basés sur le magnétisme (disque dur).

Pour les premiers, l'information est lue, et écrite dans le cas des CD/DVD ré-inscriptibles, par un laser. Le processus d'écriture repose sur la modification locale des propriétés physiques du média lors du chauffage par le laser : la déformation d'un polymère dans le cas du CD et CD-R, ou l'amorphisation/cristallisation d'un matériau à changement de phase pour les CD-RW/DVD. La lecture de l'information repose alors sur la détection de la différence de réflectivité optique entre les différentes zones du disque.

En concurrence directe avec les CD/DVD, la mémoire Flash est une mémoire non-volatile et réinscriptible (EEPROM) basée sur l'utilisation de transistors MOS à grille flottante. En raison de sa vitesse élevée (plusieurs dizaines de Mo/s), de sa forte densité de stockage (jusqu'à 2 Go par puce, gravure en 56 nm), de sa durabilité et de sa faible consommation, la mémoire Flash est idéale pour de nombreuses applications comme les appareils photos numériques, les téléphones cellulaires, les imprimantes, les assistants personnels (PDA), les ordinateurs portables, ou les baladeurs MP3.

Quant au disque dur, il occupe certainement une place à part. Connaissant des progrès extraordinairement rapides depuis plusieurs décennies, peu coûteux et maintenant très fiable, le disque dur magnétique est devenu incontournable dans le stockage de l'information. Il constitue en effet la mémoire de masse, non volatile, des ordinateurs fixes ou portables, et a récemment conquis de nouveaux marchés requérant de fortes quantités de données dans un volume limité (lecteurs MP3, assistants personnels, caméra vidéo,...).

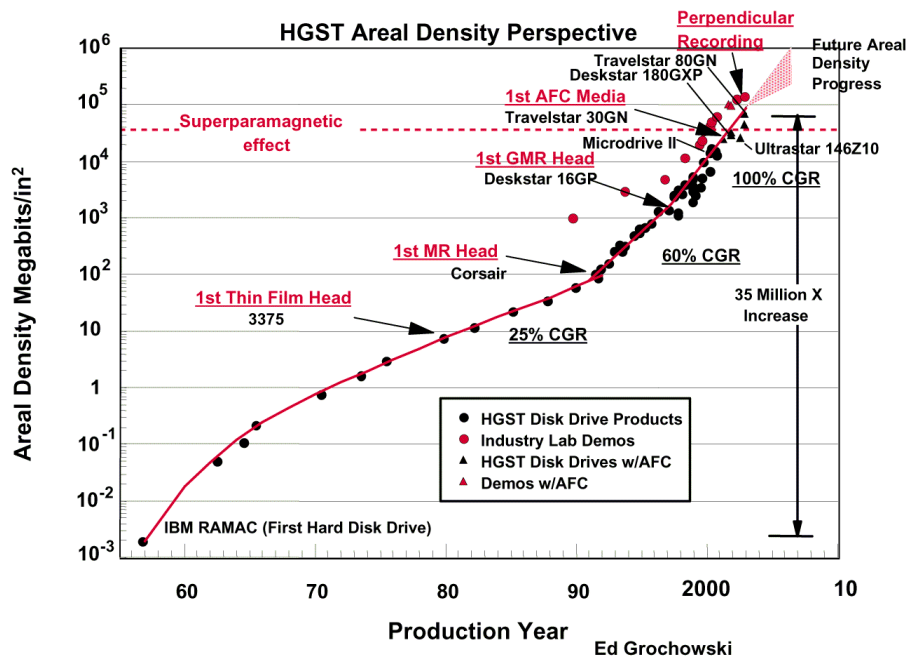


FIG. 1.1 – Évolution de la densité de stockage des disques durs (source Hitachi).

## 1.1 Les média magnétiques

Au cours de ces 20 dernières années, les extraordinaires progrès réalisés ont progressivement amené cette technologie du micro- au nanomonde, évolution qui justifie de très nombreuses recherches. Différentes ruptures technologiques ont conduit à de brutales accélérations dans la progression des densités de stockage (Fig. 1.1) : 25% par an avant 1992, puis 60% à partir de l'introduction par IBM des têtes de lecture magnétorésistives, et enfin 100%, durant quelques années, à partir de l'introduction, également par IBM en 1999, de têtes de lecture à magnétorésistance géante. Récemment, après une brève stagnation, la densité de stockage a repris une croissance robuste, et sans doute durable, de l'ordre de 40% par an. Notons que le principal facteur limitant l'augmentation de la densité de stockage était, jusqu'à maintenant, lié à la tête de lecture mais depuis peu, l'avènement de bits de tailles nanométriques impose également de réels changements dans la conception du média.

Afin de comprendre ces problèmes, nous allons maintenant présenter le principe général de fonctionnement d'un disque dur.

### 1.1.1 Le disque dur magnétique : principe et problèmes

#### Principe de fonctionnement

Le milieu qui supporte l'information constitue le cœur de tout système d'enregistrement auquel sont adjoints des moyens d'écriture (et d'effacement) et de lecture [9]. L'enregistrement magnétique repose sur le phénomène de rémanence des matériaux ferromagnétiques : l'existence d'une aimantation non nulle stable en l'absence

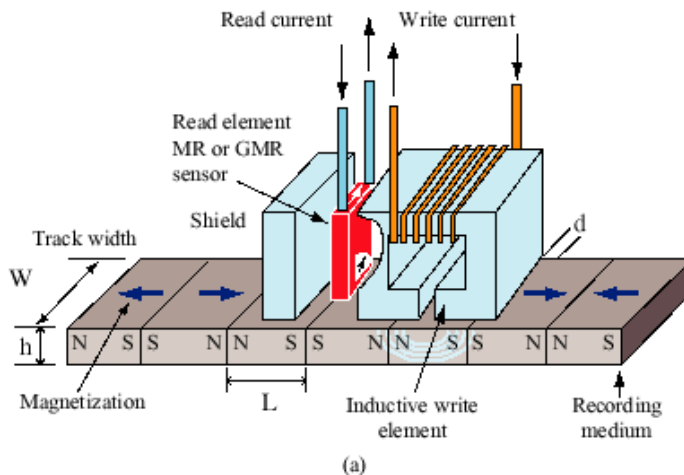


FIG. 1.2 – Principe de l'enregistrement magnétique longitudinal. Extrait de [8].

de champ magnétique extérieur.

Le procédé d'enregistrement encore récemment dominant, l'enregistrement longitudinal, est illustré par le schéma de la figure 1.2. La dénomination *longitudinal* provient du fait que le matériau est aimanté dans le plan de la couche. Les données sont codées dans la couche mince magnétique par l'intermédiaire des transitions entre des domaines d'aimantations opposées. La surface du disque dur est donc divisée en petits intervalles de longueur  $L$  et de largeur  $W$  dans lesquels sont stockées, les unes à la suite des autres, les données binaires. Pour les plus hautes densités de stockage atteintes actuellement, ces deux dimensions sont respectivement de l'ordre de 40 nm et 150 nm pour la longueur et la largeur du bit.

La couche supportant l'information est un dépôt mince d'un matériau magnétique, d'épaisseur  $h$ , dont on précisera plus loin la nature. L'écriture de l'information sur ce support se fait à l'aide d'une tête constituée d'un circuit magnétique présentant un petit entrefer d'épaisseur  $e$ , et d'un enroulement d'excitation. Cette tête d'écriture crée un champ de fuite, localisé sous l'entrefer, qui impose la direction de l'aimantation de la zone du média magnétique délimitant un bit d'information.

Lors du processus de lecture, les informations enregistrées sont récupérées en parcourant la surface de la couche à l'aide d'une tête de lecture. Celle-ci ne détecte que les transitions entre les régions d'aimantation opposées (là où le champ de fuite, perpendiculaire au plan du média, émerge), et une horloge permet de décompter le nombre d'intervalles d'aimantation identiques entre deux transitions.

### Évolution des performances des disques durs

C'est en 1956 que la firme IBM mit au point le premier disque dur magnétique : le RAMAC. Malgré sa taille imposante, il ne pouvait stocker que 5 Mo de données du fait de sa faible densité de stockage ( $300 \text{ bits.cm}^{-2}$ ). Depuis, les performances des disques durs ont considérablement augmenté (Fig. 1.1) : la densité de stockage a ainsi été multipliée par 35 millions entre les années 1956 et 2004.

En dehors de périodes spécifiques où un nouveau concept est introduit, cette formidable progression repose largement sur la réduction d'échelle (« *scaling* ») :

sans rupture technologique, les dimensions de tous les composants constituant le média magnétique sont réduites d'un même facteur d'échelle. Cependant, le signal récupéré par la tête de lecture diminue avec la taille des bits et l'épaisseur de la couche magnétique au sein du média, impliquant ainsi une forte diminution du rapport signal/bruit. Pour remédier à ce problème, de nouvelles têtes de plus en plus sensibles ont été mises au point.

Dans les premiers disques durs, la tête d'écriture, principalement constituée de ferrite, servait également de tête de lecture par effet FARADAY. L'introduction en 1990 de têtes d'écriture (élément inductif) et de lecture séparées permis de passer à une augmentation de la densité de stockage de 60% par an. Cette nouvelle tête de lecture utilisait la magnétorésistance anisotrope ( $MR_A$ ) qui se caractérise par une variation de la résistance en fonction des orientations relatives de l'aimantation et du courant électrique [10].

Enfin, à partir de 1999, la sensibilité des têtes de lecture a été grandement améliorée par l'introduction de nouveaux capteurs utilisant l'effet de magnétorésistance géante (MRG). Ces capteurs sont constitués de deux couches ferromagnétiques (FM) séparées par une fine couche non magnétique dont l'épaisseur est choisie pour obtenir un couplage faible entre les deux couches FM. La direction de l'aimantation de l'une des couches FM est fixée à l'aide un fort couplage par l'ajout d'une quatrième couche antiferromagnétique, tandis que l'aimantation de la deuxième couche FM s'oriente librement dans le très faible champ magnétique créé par les bits du disque dur. Cette différence d'orientation entre l'aimantation des deux couches FM induit une grande modification de la résistance électrique de la multicouche par effet MRG [11]. Cet effet exploite le fait que selon la direction de l'aimantation de la couche FM, les électrons sont plus ou moins diffusés selon la direction de leur spin (up ou down). Quand les couches FM sont alignées antiparallèlement, les électrons de spin up (ou down) qui sont peu diffusés par une des couches le seront par l'autre, ce qui implique une grande résistance électrique. A l'inverse, quand les deux couches FM sont alignées parallèlement, les électrons de spin up sont très peu diffusés par les deux couches et la résistance est plus faible.

Ainsi, malgré les difficultés, la densité de stockage a augmenté, depuis les débuts du disque dur magnétique à aujourd'hui, de 6 ordres de grandeur par un processus basé essentiellement sur la diminution des dimensions de tous les éléments du système et l'introduction de nouvelles têtes de lecture en 1990 et 1999. Récemment, la progression de la densité de stockage des disques durs, qui a atteint environ 70 Gbits/in<sup>2</sup>, a culminé à 100% par an. Mais pour les raisons que nous exposerons dans le paragraphe suivant, il sera très difficile de poursuivre longtemps l'amélioration des performances sans l'introduction de technologies radicalement nouvelles.

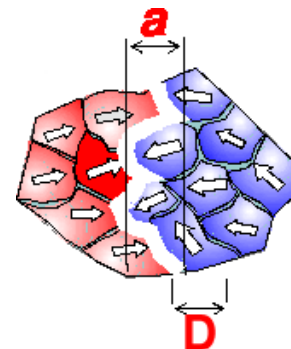
## Limites des média actuels

L'analyse effectuée, et désormais classique de la littérature, sur les média granulaires à aimantation longitudinale permet de comprendre le rôle des paramètres essentiels dans la progression de la densité de stockage. L'augmentation de la densité d'enregistrement repose largement sur la diminution de la taille des bits, mais

il existe une taille minimale, proportionnelle à la largeur de transition<sup>1</sup>, en dessous de laquelle deux transitions voisines deviennent indiscernables [12, 13].

Dans les média granulaires, la largeur de transition  $a$  dépend à la fois de la taille  $D$ , de la forme et de la distribution des grains (figure ci-contre), et d'un paramètre  $a_{wc}$  lié à la géométrie du dispositif et aux propriétés du média. Dans le cas du média granulaire longitudinal, l'expression du paramètre de WILLIAMS-COMSTOCK  $a_{wc}$  [14] est la suivante<sup>2</sup> :

$$a_{wc} = \sqrt{\frac{M_r h (d + h/2)}{\pi H_c}} \quad (1.1)$$



où  $d + h/2$  est la hauteur de vol (distance tête-surface),  $h$  est l'épaisseur de la couche magnétique,  $M_r$  et  $H_c$  sont respectivement l'aimantation rémanente et le champ coercitif de la couche magnétique. Ce modèle de WILLIAMS-COMSTOCK éclaire maintenant quels sont les paramètres qui permettent de diminuer la largeur de transition. Les différentes solutions possibles, ainsi que leurs limites, sont les suivantes :

**Réduire la hauteur de vol  $d + h/2$**  Actuellement, une couche de lubrifiant solide (carbone) répartie entre le média et la tête permet d'obtenir des hauteurs de vol inférieures à 10 nm. On voit donc que cette solution fait apparaître des problèmes liés à la tribologie (usure et frottement).

**Augmenter le champ coercitif  $H_c$**  Réalisable du côté du matériau (matériau à forte anisotropie tel que FePt, FePd,...), mais limité par le champ qui peut être créé par la tête d'écriture. En effet, si  $H_c$  est trop important, le champ produit par la tête d'écriture sera insuffisant pour retourner l'aimantation de la couche, rendant impossible l'enregistrement de toute information.

**Diminuer l'aimantation par unité de surface  $M_r \cdot h$**  Cette solution est facilement réalisable, mais impose d'augmenter la sensibilité des têtes de lecture. Ce problème est à l'origine de l'introduction des têtes de lecture utilisant la magnétorésistance anisotrope en 1991 et ensuite la magnétorésistance géante en 1999.

Un autre problème limitant la taille des bits provient de la méthode de fabrication du support magnétique. Les couches magnétiques utilisées dans les disques durs longitudinaux, un alliage complexe à base de cobalt (CoCrPtTaB...), sont obtenues par pulvérisation cathodique à haute pression. Les grains ferromagnétiques ( $\approx 8$  nm) constituant ces couches sont découplés entre eux par l'intermédiaire de la sur-concentration des éléments non magnétiques aux joints de grains. Afin de compenser la dispersion statistique des propriétés des grains (telles que la taille, l'anisotropie magnétique, etc.) et conserver un rapport signal/bruit acceptable, un bit doit être constitué d'un grand nombre de grains ( $> 100$  actuellement). Ainsi, la réduction

<sup>1</sup> Largeur séparant 2 zones d'aimantations opposées

<sup>2</sup> Dans le cas d'un matériau magnétique présentant un cycle d'hystérésis carré et un facteur de qualité égal à 1

de la taille d'un bit implique aussi la réduction de la taille des grains. Avec les dimensions nanométriques atteintes par les grains, apparaît un nouveau obstacle, *le superparamagnétisme* : la direction d'aimantation de chaque grain, et donc l'information enregistrée, n'est plus stable du seul fait de l'agitation thermique. Ce problème a été identifié depuis plusieurs années [8] et est devenu une préoccupation majeure des acteurs de l'enregistrement magnétique.

### Limitation imposée par le superparamagnétisme

Le superparamagnétisme sera décrit en détail au paragraphe §2.3.1. Nous n'aborderons dans la suite que les limitations qu'il impose dans les média magnétiques.

Dans le cas d'une particule magnétique monodomaine ayant une seule direction facile d'aimantation, la barrière d'énergie  $E_B$  séparant les deux états stables de l'aimantation est proportionnelle, en première approximation, au volume  $V$  de la particule et à la constante d'anisotropie  $K$  du matériau. Ainsi, avec la réduction du volume de la particule, cette barrière d'énergie  $E_B = KV$  diminue et peut devenir inférieure à l'énergie thermique ( $k_B T$ ). La particule se comporte alors comme un « spin géant » dont la direction fluctue aléatoirement, mais sans remettre en cause l'existence d'un arrangement ferromagnétique des spins : c'est le *superparamagnétisme*.

Ainsi, une particule ferromagnétique, dont l'aimantation reste stable pendant une durée de 10 ans (critère typiquement utilisé pour les média magnétiques), doit vérifier la condition suivante :

$$\frac{KV}{k_B T} > 40 \quad (1.2)$$

Cette relation permet de comprendre les grands axes de recherches actuels pour obtenir des média supportant de très hautes densités. Une solution évidente pour satisfaire à ce critère est d'agir sur la température  $T$ , en faisant fonctionner le disque dur en dessous de la température ambiante. Pour des raisons pratiques, cette solution n'est pas réellement envisagée actuellement. Augmenter la taille  $V$  des grains va à l'encontre de l'accroissement de densité recherché dans une géométrie de média inchangée. Nous verrons cependant plus loin que cette idée motive des recherches importantes sur les média discrets, et qu'elle a donné naissance à la technologie très astucieuse des média à couplage antiferromagnétique. Cette technologie, qui consiste à coupler antiferromagnétiquement deux couches ferromagnétiques en les séparant par une couche de 6 Å de ruthénium, présente l'intérêt de diminuer l'aimantation par unité de surface  $M_r h_{\text{eff}}$  sans pour autant diminuer la stabilité de l'aimantation puisque les deux couches magnétiques se stabilisent mutuellement par l'intermédiaire de leur champ démagnétisant [15, 16].

Enfin, la solution la plus crédible pour l'avenir, consiste à augmenter la constante d'anisotropie  $K$  en utilisant des matériaux à forte anisotropie magnétocristalline tels que la phase  $L1_0$  du FePt.

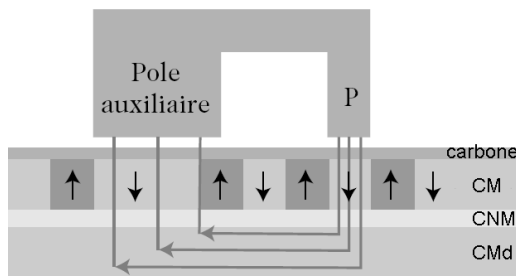


FIG. 1.3 – Géométrie d'une tête d'écriture pour média à enregistrement perpendiculaire. Le média (CM) consiste en une couche magnétique d'aimantation perpendiculaire et une couche magnétique douce (CMd) séparée de la première par une couche non magnétique (CNM).

### 1.1.2 Solutions pour l'avenir

Les problèmes de stabilité de l'aimantation liés aux dimensions nanométriques des grains magnétiques (superparamagnétisme) ont amenés à étudier de nouvelles technologies pour l'enregistrement magnétique [1]. Nous allons décrire dans cette partie les approches les plus prometteuses qui devraient permettre, à long terme, d'accéder aux très hautes densités d'enregistrement.

#### Les média à enregistrement perpendiculaire

Depuis 2006, la majorité des disques durs commerciaux repose sur une nouvelle technologie : les média à aimantation perpendiculaire. Certes, l'idée d'utiliser des couches à aimantation perpendiculaire n'est pas nouvelle et est connue depuis 25 ans. Cependant, les progrès extraordinairement rapides des média planaires ont toujours repoussé sa mise en œuvre jusqu'à présent. Les principaux arguments en faveur des média perpendiculaires sont les suivants [17] :

- L'utilisation d'une nouvelle géométrie pour la tête d'écriture (Fig. 1.3) permet de concentrer les lignes de champ sous le sabot étroit et de les collecter par le vaste sabot additionnel après propagation dans une sous-couche magnétique douce. L'intense champ magnétique créé au niveau du média par cette nouvelle tête autorise l'usage de matériaux à forte anisotropie permettant ainsi l'utilisation de grains plus petits, aptes à supporter des densités plus élevées ;
- A l'opposé de la situation observée pour les média planaires, la diminution de la taille des bits est favorable du point de vue du champ démagnétisant ;
- L'obtention d'une anisotropie uniaxiale perpendiculaire est relativement aisée lors d'une croissance épitaxiale. En évitant la dispersion des axes d'anisotropie observée dans les média planaires, les transitions entre bits sont plus franches, d'où l'obtention de densités plus élevées.

Essentiellement deux options sont actuellement à l'étude pour mettre au point des média à aimantation perpendiculaire. La première est basée sur une couche granulaire de CoCr(Pt), dans laquelle une relation d'épitaxie crée une anisotropie perpendiculaire. Dans la deuxième, le média est constitué de multicouches Co/Pt dont l'anisotropie perpendiculaire vient de l'orientation préférentielle des spins perpendiculairement à l'interface Co/Pt.

Il est également possible d'utiliser des matériaux de plus forte anisotropie tels que les alliages chimiquement ordonnés (FePt,...). Cette mise en œuvre de matériaux de



TAB. 1.1 – Anisotropie magnétocristalline ( $K_u$ ), diamètre critique ( $D_c$ ) et champ coercitif ( $H_c$ ) de quelques matériaux de forte anisotropie magnétocristalline.

Matériau	diamètre critique $D_c$ (nm) <sup>a</sup>			$K_u$ ( $10^6$ J/m <sup>3</sup> )	$H_c$ (Tesla)
	à 300 K	à 77 K	à 4 K		
Cobalt	8	5.1	1.9	0.45	0.64
FePd (L1 <sub>0</sub> )	5	3.5	1.3	1.8	3.3
FePt (L1 <sub>0</sub> )	3.5	2.2	0.8	7	11.6

<sup>a</sup>Diamètre critique défini pour  $K_u V / k_B T = 40$  (correspond à  $\tau = 10$  ans), et pour diverses températures : ambiante (300 K), azote liquide (77 K) et hélium liquide (4 K)

forte anisotropie, qui semble inévitable, présente une limitation sérieuse : le champ magnétique  $H_c$  qui doit être créé par la tête d'écriture pour retourner la direction de l'aimantation d'un grain s'accroît rapidement avec l'anisotropie  $K$  ( $H_c \propto K/M_s$ , où  $M_s$  est l'aimantation à saturation du matériau). Ainsi, le champ coercitif  $H_c$  des matériaux de très fortes anisotropies (voir tableau 1.1) dépasse largement les valeurs pratiquement réalisables dans l'entrefer nanométrique d'une tête d'écriture (environ 2.4 Tesla pour les matériaux actuellement utilisés). Cette solution crée donc à terme un nouveau problème.

### L'enregistrement thermiquement assisté

Le problème de l'augmentation du champ coercitif lié à l'utilisation de matériaux de très fortes anisotropies (FePt, FePd, ...) pourrait être résolu par un nouveau procédé : l'enregistrement thermiquement assisté. Cette technologie exploite le fait que le champ coercitif diminue rapidement avec l'accroissement de la température (Fig. 1.4), car l'agitation thermique aide au franchissement de la barrière d'énergie.

Cependant, la température d'enregistrement doit être proche de la température de Curie, qui peut être relativement élevée, pour bénéficier d'une chute notable du champ coercitif. La technologie la plus proche d'un usage pratique repose sur l'utilisation conjointe d'un laser et d'une tête d'écriture conventionnelle [18, 19].

### Les média discrets

Dans les média actuels, la taille des grains magnétiques supportant l'information doit être nettement inférieure à la dimension du bit d'information ( $\approx 100$  grains par bit) afin de compenser, par un effet de moyenne, les fluctuations de leurs propriétés physiques (taille, axe d'anisotropie,...). On voit donc le gain énorme en densité de stockage qu'apporterait l'enregistrement d'un bit d'information par grain magnétique. C'est ce qui est réalisé dans les média discrets, où chaque bit d'information est contenu dans un plot magnétique individuel, physiquement séparé des plots voisins. Un des avantages de ces média réside dans le fait que la taille de chaque grain supportant un bit d'information peut, pour une même densité d'enregistrement que

sur un média « continu », être plus élevée, repoussant ainsi les problèmes liés au superparamagnétisme. Les performances des média actuels montrent que les dimensions latérales des plots magnétiques devront rapidement être inférieures à 50 nm pour correspondre à des densités compétitives. Nous allons maintenant voir quelques unes des pistes privilégiées pour les réaliser.

**Lithographie électronique directe** Limitées par les longueurs d'ondes disponibles, les techniques de lithographie optique ne permettent pas d'atteindre de telles dimensions. La lithographie électronique, qui permet de réaliser des matériaux nanostructurés, offre des performances crédibles [2, 3]. Cependant, c'est une technique lente, coûteuse et finalement peu adaptée à la production de masse.

**Nanoimprint** Dans ce procédé, un premier réseau (fabriqué par exemple par lithographie électronique) est utilisé pour déformer par pressage une fine couche de résine déposée sur un substrat. La nano-structuration ainsi obtenue dans la résine est alors transférée dans le substrat par un procédé de gravure (RIE, ...) [4] (fig. 1.5.1). Cette technique, considérée comme une solution d'avenir, est relativement simple à mettre en œuvre, peu coûteuse, et possède une très bonne résolution. Celle-ci est principalement limitée par celle de la technique de lithographie utilisée pour générer le modèle.

**L'auto-organisation** En concurrence directe avec les techniques précédentes, des efforts sont faits pour obtenir directement les plots magnétiques par un processus d'auto-organisation. Un bon exemple est fourni par l'obtention de nanoparticules de FePt, de 6 nm avec une dispersion de taille de 5%, synthétisées par voie chimique [5]. Lorsqu'elles sont déposées sur un substrat, ces nanoparticules s'auto-organisent selon un réseau qui peut être carré ou hexagonal suivant le type de surfactant utilisé lors de leur synthèse (fig. 1.5.2). Cette voie présente des avantages importants en terme de coût de fabrication par rapport aux autres techniques qui utilisent la lithographie électronique. Elle donne également un accès plus facile aux petites dimensions. Cependant, la maîtrise d'une organisation parfaite à grande échelle reste à démontrer. Pour éviter l'apparition de défauts étendus, très difficile à gérer lors

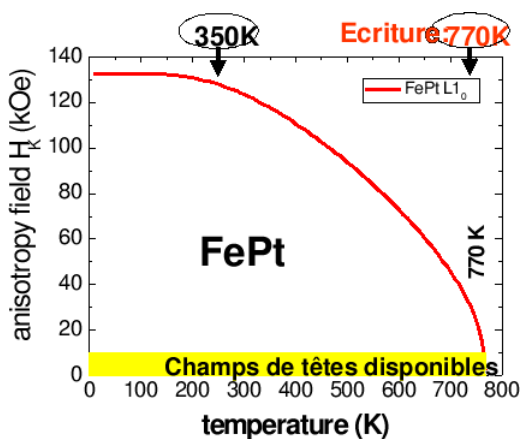


FIG. 1.4 – Évolution du champ coercitif en fonction de la température. Extrait de la présentation de D. WELLER lors de la conférence IMM en 2003 (Grenoble, FRANCE).

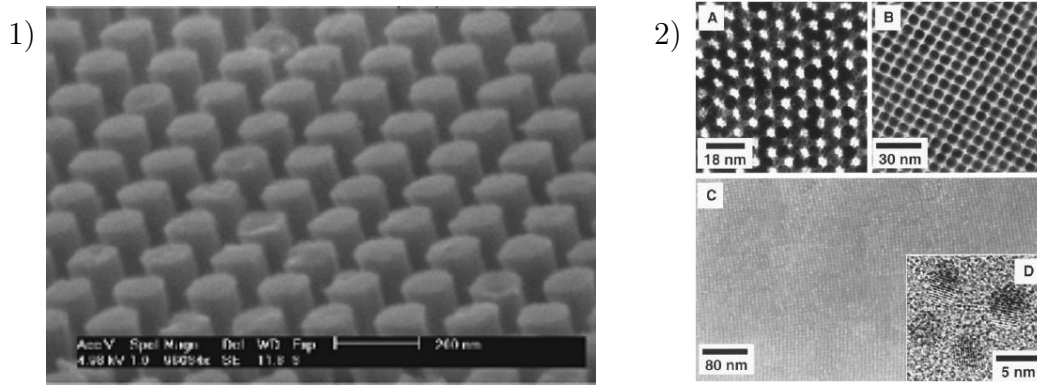


FIG. 1.5 – 1) Réseau de plots nanométriques de Nickel de 110 nm de diamètre réalisé par nano-imprint. La période du réseau est de 190 nm (extrait de [4]). 2) Images MET d'une assemblée auto-organisée de nanoparticules de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  de 6 nm de diamètre synthétisées par voie chimique (extrait de [5]).

du déplacement de la tête de lecture, plusieurs solutions ont été envisagées.

Les pistes les plus avancées tentent de combiner la lithographie classique et l'auto-organisation [20] : elles consistent à délimiter des zones dans un substrat par lithographie dans lesquelles les nanoparticules sont déposées (Fig. 1.6). À l'intérieur de chaque zone, l'organisation des particules est assurée par l'auto-organisation alors que les motifs obtenus par lithographie permettent d'assurer une organisation à grande distance. Pour finir, nous pouvons également citer l'auto-organisation sur des substrats à topographie modulée [21], dont la faisabilité reste cependant à établir expérimentalement.

### 1.1.3 Conclusion

Au cours de ces 20 dernières années, les extraordinaires progrès réalisés dans les techniques d'enregistrement magnétique ont permis une croissance exponentielle des capacités d'enregistrement : la densité de stockage est multipliée par dix tous les cinq ans. Cette croissance est basée essentiellement sur la diminution des dimensions de tous les éléments du système (tête de lecture, grains magnétiques constituant le média, ...). Mais les dimensions nanométriques atteintes font apparaître un obs-

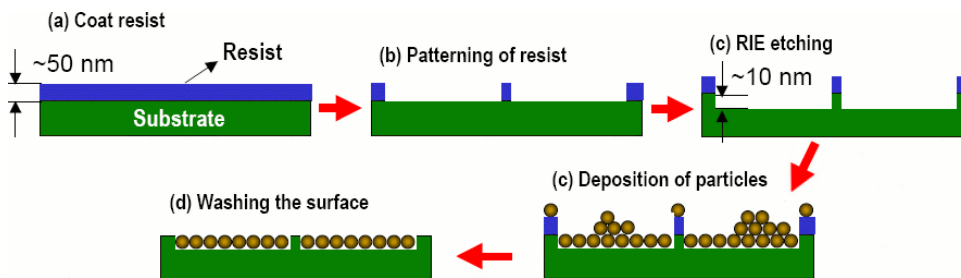


FIG. 1.6 – Procédé de fabrication d'un réseau de nanoparticules de  $\text{FePt}$  permettant l'obtention d'une organisation à longue distance. Extrait de [20].

tacle majeur à l'accroissement de la densité de stockage des média magnétiques : le superparamagnétisme. Une nouvelle technologie, utilisant les média à aimantation perpendiculaire, a été développée et permet de repousser, pour un temps seulement, les problèmes liés au superparamagnétisme.

À plus long terme, des média magnétiques discrets, où chaque bit d'information est enregistré dans un plot magnétique individuel, devraient probablement être utilisés. L'augmentation de la densité de stockage reposant sur la diminution de la taille des plots magnétiques, l'utilisation de matériaux magnétiques à très forte anisotropie magnétocristalline semble inévitable. Actuellement, la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  de l'alliage FePt fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles (très forte anisotropie magnétocristalline, environ 16 fois plus que le cobalt, qui est actuellement utilisé dans les média magnétiques).

L'intérêt pour cet alliage est renforcé par la possibilité de synthétiser, par voie chimique, des nanoparticules de FePt monodisperses en taille et pouvant s'auto-organiser spontanément en réseau hexagonal sur de grande distance, évitant ainsi le recours à la lithographie électronique.

Ainsi, parmi les solutions actuellement étudiées pour accéder aux très hautes densités d'enregistrement, une des plus prometteuses à long terme semble être l'auto-organisation de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique. De nombreux problèmes restent cependant à résoudre, tels que l'obtention de la phase  $L1_0$  sans dégrader la monodispersité ou l'auto-organisation des nanoparticules <sup>3</sup>, ou encore l'alignement de leur axe d'anisotropie dans une même direction.

## 1.2 Applications issues de la biologie

La possibilité de greffer à la surface des nanoparticules magnétiques des ligands assurant l'hydrosolubilité et/ou possédant une fonction biologique a ouvert la voie aux applications des nanoparticules magnétiques dans les biotechnologies [23, 24]. Les principales applications des nanoparticules magnétiques en biologie sont : la séparation magnétique, la vectorisation de médicaments, l'hyperthermie et les agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Pour plus de détails, se référer aux articles de revue de J.C.Q.A. PANKHURST [25], P. TARTAJ [26] et H. GU [27].

Dans la suite, nous allons décrire brièvement ces principales applications biologiques.

### 1.2.1 Séparation magnétique

Cette technique consiste à employer des nanoparticules magnétiques dotées de sites de capture pour rechercher spécifiquement dans un mélange une espèce biolo-

---

<sup>3</sup>Les nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique sont dans la phase chimiquement désordonnée. Un recuit à haute température (600°C) permet d'obtenir la phase  $L1_0$ , mais s'accompagne du frittage des particules [22].

gique, une cellule ou une macromolécule. Ainsi des nanoparticules magnétiques, que ce soit en oxyde de fer ou en FePt, ont été employées pour capturer des bactéries [29, 30]. Dans ce dernier cas, il s'agit de particules de FePt porteuses de vancomycine - antibiotique à large spectre agissant en se liant à la paroi externe des bactéries - qui permettent d'assurer la capture des microorganismes dès les plus faibles concentrations.

En outre, la très faible taille de certaines particules magnétiques (jusqu'à 3 nm de diamètre) en fait des objets particulièrement intéressants pour la capture de protéines, et notamment d'anticorps (les nanoparticules FePt de 3 et 8 nm de diamètre ont une taille inférieure à celle des anticorps). Avec un rayon de courbure aussi faible, on peut concevoir que de telles particules offriront beaucoup moins de surface aux phénomènes de greffage non spécifique<sup>4</sup>. Le premier exemple de capture spécifique de protéines par des nanoparticules de FePt a été donné en 2004 par XU et *al.* [28]. Il s'agissait dans ce cas de récupérer spécifiquement des protéines porteuses de la séquence 6xHis (hexamère d'histidine) parmi un mélange protéique complexe issu d'une lyse cellulaire (figure 1.7).

### 1.2.2 Vectorisation de médicaments (délivrance ciblée)

La motivation d'utiliser des particules magnétiques pour le transport de médicaments est de pouvoir les concentrer, à l'aide d'un champ magnétique, dans la seule zone à traiter [31]. Cela présente l'intérêt de réduire la quantité de molécules actives injectées et donc de minimiser les effets secondaires liés aux médicaments. En pratique, les molécules actives sont fixées à la surface de particules magnétiques biofonctionnalisées qui sont ensuite injectées au patient en intraveineux. Un fort champ magnétique est utilisé pour concentrer le complexe particules/médicaments dans une zone spécifique (une tumeur par exemple) où les molécules actives sont alors libérées (figure 1.8).

Les particules consistent typiquement en un cœur magnétique (oxyde de fer) recouvert par un polymère biocompatible, tel que le PVA (acétate de polyvinyle) et le

<sup>4</sup> Adsorption d'espèces biologiques non désirées, sur les nanoparticules, aux endroits qui ne portent pas de sites de capture.

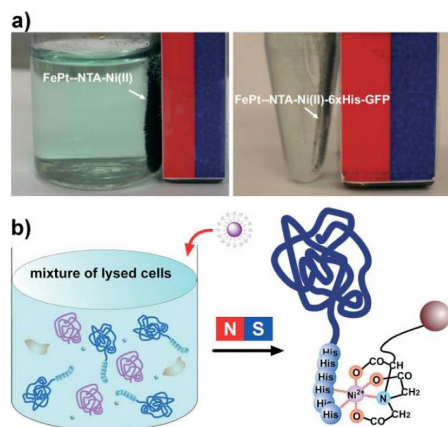


FIG. 1.7 – (a) Capture avec un aimant de particules de FePt fonctionnalisées avec l'acide nitrilotriacétique (NTA) porteuses de  $\text{Ni}^{2+}$ , avant (gauche) et après (droite) la capture d'histidine-GFP (Green Fluorescent Protein). (b) Des nanoparticules FePt porteuses de NTA- $\text{Ni}^{2+}$  se lient sélectivement aux protéines marquées 6xHis. Extrait de [28].

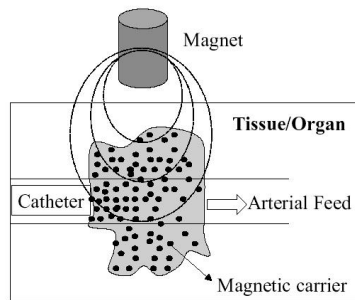


FIG. 1.8 – Schéma illustrant le transport ciblé de médicaments par des nanoparticules magnétiques dirigées par un champ magnétique dans la zone spécifique à traiter. Extrait de [26].

dextran, ou par une coquille de silice. L'utilisation en milieu biologique de nanoparticules constituées de matériau magnétique métallique (alliage de fer ou de cobalt) nécessite qu'elles soient fonctionnalisées pour les rendre biocompatibles. Ainsi, des nanoparticules de FePt ont été rendues biocompatibles soit par un échange de ligands (polyéthylène glycol et dopamine) [24], soit en les recouvrant d'une coquille de silice elle-même fonctionnalisée par des thiols [32]. Enfin, PO *et al.* ont réussi à fonctionnaliser des nanoparticules de FePt afin qu'elles se lient spécifiquement à un certain type de protéine [33].

### 1.2.3 L'hyperthermie magnétique

Une application importante des particules magnétiques en biologie concerne le traitement de tumeurs par hyperthermie. Cette procédure thérapeutique utilise l'élévation de la température pour détruire les cellules cancéreuses (effet létal pour la cellule au-delà de  $42^{\circ}\text{C}$ ). Cette élévation de température peut être obtenue par dissipation, sous forme de chaleur, de l'énergie des particules magnétiques lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique alternatif [34]. Ce transfert d'énergie des particules magnétiques vers le milieu liquide peut avoir deux origines : la rotation du moment magnétique de la particule (relaxation de NÉEL) et la rotation de la particule elle-même (agitation brownienne) [35].

Dans le cas de particules dont l'aimantation est stable à température ambiante, le transfert de chaleur de la particule vers le milieu environnant est notable seulement si le champ magnétique appliqué est suffisamment intense pour que l'aimantation de la particule atteigne la saturation (typiquement  $100 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Comme l'intensité du champ magnétique alternatif est limitée à une dizaine de  $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ , l'aimantation de ces particules ne parcourt que des cycles d'hystérésis mineurs, ce qui limite fortement le transfert de chaleur. À l'inverse, des particules dans l'état superparamagnétique, du fait de leur forte susceptibilité magnétique, sont beaucoup plus efficace pour générer de la chaleur aux faibles valeurs de champ magnétique.

Récemment, l'intérêt d'utiliser des nanoparticules de FePt pour l'hyperthermie a été montré par MAENOSONO *et al.* [36]. En effet, ces auteurs ont montré, à l'aide d'un modèle théorique, que des particules de FePt superparamagnétique, d'une taille supérieure à 6 nm, possèdent des capacités de chauffage supérieures aux autres particules magnétiques.

### 1.2.4 Agent de contraste en IRM

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) repose sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire qui correspond à l'absorption de rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique par des atomes de spin nucléaire non nul (comme l'hydrogène) en présence d'un fort champ magnétique. L'élément le plus abondant dans l'organisme humain étant l'hydrogène, notamment par l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), on utilise en IRM le signal émis par les atomes d'hydrogène pour former l'image correspondant aux différents tissus biologiques.

En pratique, l'utilisation d'un fort champ magnétique  $B_0$  permet d'aligner le spin des protons de façon parallèle ou anti-parallèle à ce champ. L'application d'une onde électromagnétique transverse à  $B_0$  et de fréquence égale à la fréquence de LARMOR ( $\omega_0 = \gamma B_0$ ) des protons permet de modifier la direction de leurs spins par absorption résonante. Dès la fin de l'excitation par l'onde électromagnétique, les spins vont retourner à leur état d'équilibre. D'une part, par un réalignement progressif des spins dans la direction du champ magnétique  $B_0$  (temps de relaxation T1) et d'autre part une disparition rapide de l'aimantation transversale (temps de relaxation T2). La détermination de ces deux temps de relaxation, qui sont différents d'un tissu à un autre selon leur richesse en hydrogène, permet ensuite d'imager les différentes parties du corps. Les principes de l'IRM sont exposés en détail dans la référence [37].

L'utilisation d'agents de contraste magnétique permet de modifier les temps de relaxation T1 et T2, et donc d'augmenter le contraste du tissu où sont localisés ces agents par rapport aux tissus environnants. La plupart des agents de contraste utilisés en IRM sont des matériaux paramagnétiques tels que des molécules à base de gadolinium(III). Les particules superparamagnétiques présentent une alternative intéressante [38]. En effet, leur large moment magnétique en présence du champ magnétique  $B_0$  perturbe localement l'orientation du spin des protons via l'interaction dipolaire, et modifie profondément les temps de relaxation T1 et T2.

L'efficacité d'un agent de contraste dépend également de sa durée de vie dans le corps humain. Le temps de présence des particules dans le système sanguin, avant leur accumulation dans le foie et la rate, ou leur élimination par les reins, augmente quand leur taille diminue. Mais cette diminution du volume  $V$  des particules entraîne également celle de leur moment magnétique  $m$  ( $m = M_s V$ ) et donc de leur efficacité. L'utilisation de matériaux de forte aimantation à saturation  $M_s$  tels que le FePt permettrait de fortement diminuer la taille des nanoparticules tout en conservant un moment magnétique relativement important.

### 1.2.5 Conclusion

Les nanoparticules de FePt présentent un intérêt certain dans de nombreuses applications dans le domaine de la biologie et de la biotechnologie. En effet, de nombreuses études montrent que les particules de FePt, grâce à leurs propriétés magnétiques particulièrement intéressantes et la possibilité de les fonctionnaliser, pourraient être utilisées pour la séparation magnétique, la vectorisation de médica-

ments, l'hyperthermie magnétique et les agents de contraste en IRM.

## 1.3 Enjeux fondamentaux

L'intérêt croissant accordé aux nanoparticules de FePt est essentiellement justifié par leurs nombreuses applications potentielles, tant dans le domaine des média magnétiques que dans le domaine de la biologie.

Cependant, une connaissance approfondie des propriétés structurales et magnétiques de ces nanoparticules de FePt est nécessaire avant de pouvoir envisager de les utiliser dans un dispositif quelconque. Concernant les média magnétiques, de nombreux problèmes doivent être résolus avant qu'un disque dur basé sur cette solution ne voit le jour :

- maîtrise d'une auto-organisation parfaite à grande échelle ;
- contrôle précis des propriétés physiques (composition chimique de l'alliage FePt, taille moyenne, dispersion en taille, ...) des nanoparticules ;
- obtention de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  - seule phase intéressante pour les média magnétiques à ultra-haute densité de stockage - par un procédé ne dégradant pas la dispersion en taille des particules et leur auto-organisation ;
- alignement de l'axe d'anisotropie des nanoparticules perpendiculairement à la surface du substrat.

En outre, l'étude de ces nanoparticules magnétiques permet une meilleure compréhension des effets de taille sur les propriétés magnétiques intrinsèques de l'alliage FePt (aimantation à saturation, température de CURIE) [39] et sur les mécanismes de renversement de l'aimantation [40]. De plus, une assemblée auto-organisée de nanoparticules de FePt constitue un système idéal pour l'étude des effets collectifs (interactions dipolaires) sur les mécanismes d'aimantation d'une assemblée de particules magnétiques.

L'étude réalisée durant cette thèse vise donc à améliorer nos connaissances sur la synthèse des nanoparticules de FePt par voie chimique et sur leurs propriétés structurales et magnétiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la structure des particules sur leurs propriétés magnétiques.





## Chapitre 2

# Nanoparticules de FePt : fondements théoriques et état de l'art

Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps, les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ . Puis dans un deuxième temps, nous décrirons les modèles physiques décrivant le comportement d'une assemblée de nanoparticules magnétiques lors du renversement de leur aimantation.

Nous présenterons ensuite le principe général de la synthèse par voie chimique de nanoparticules magnétiques. Puis, nous décrirons l'état de l'art de la synthèse chimique de nanoparticules de FePt, ainsi que les différentes voies explorées pour obtenir des particules de fortes anisotropies magnétiques.

### 2.1 Généralités sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FePt

#### 2.1.1 Structure cristallographique de l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$

L'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  forme une solution solide par substitution pour une grande gamme de composition. Selon la température et la composition  $x$ , l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  se présente sous plusieurs phases (Fig. 2.1). On peut distinguer d'une part la phase dite chimiquement désordonnée ( $\gamma$ -Fe,Pt) et d'autre part les phases chimiquement ordonnées  $\text{L1}_0$  et  $\text{L1}_2$  (Fig. 2.2).

##### Phase chimiquement désordonnée ( $\gamma$ -Fe,Pt)

La phase désordonnée est la phase thermodynamiquement stable à haute température et cela pour une très large gamme de composition. Cette phase cristallise selon une maille cubique à faces centrées (cfc, groupe d'espace :  $Fm\bar{3}m$ ) où chaque site atomique est aléatoirement occupé par un atome de platine ou de fer (Fig. 2.2). Le paramètre de maille de cette phase varie avec la composition de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  [42, 43]. Cette variation a été étudiée en détail par BONAKDARPOUR *et al.* [44] pour des nanocristaux (10 à 20 nm) de FePt dans la phase chimiquement

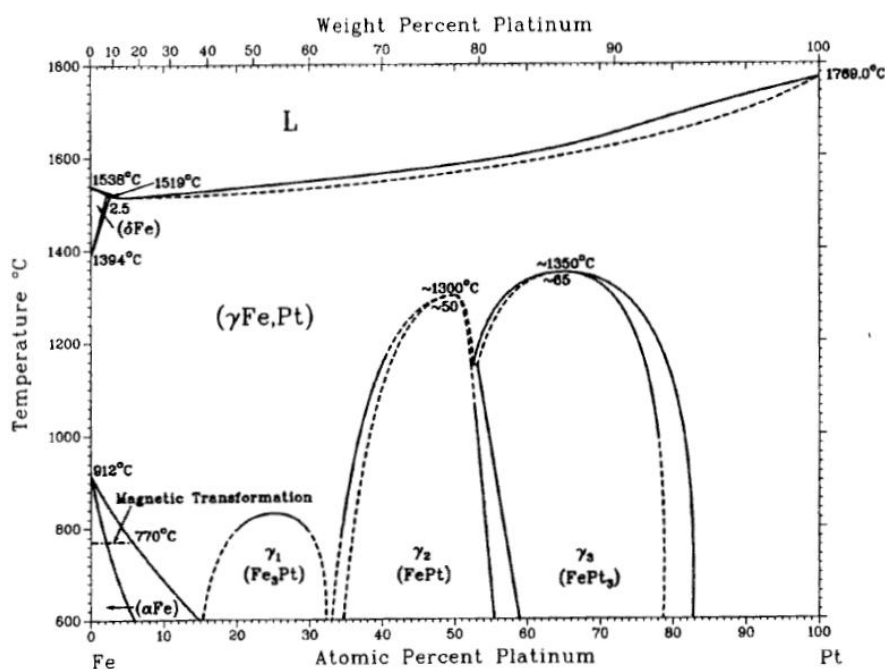


FIG. 2.1 – Diagramme de phase de l'alliage FePt. Extrait de [41].

désordonnée (Fig. 2.3).

Ces données nous permettront dans la suite d'estimer la composition du cœur cristallisé de nos nanoparticules de FePt à partir du paramètre de maille mesuré en diffraction de rayons X. Bien que les résultats de BONAKDARPOUR *et al.* ont été établis à partir de particules de FePt beaucoup plus grosses que les nôtres (diamètre 3 à 6 fois plus élevé), nous avons choisi de les utiliser car aucune étude n'a été publiée pour des particules de FePt de 3-4 nm de diamètre. De plus, ces particules sont déjà suffisamment « grosses » pour qu'un effet très important de la taille sur le paramètre de maille ne soit pas attendu (les effets de taille sont discutés au paragraphe 2.2.1).

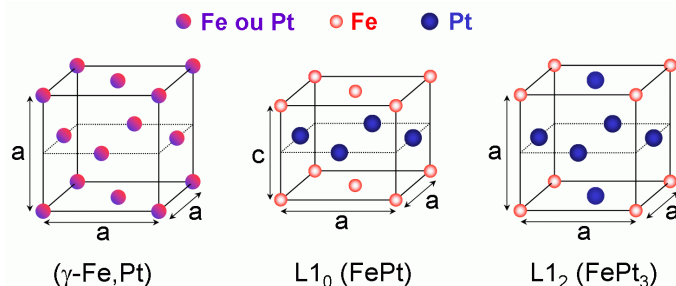


FIG. 2.2 – Structure cristallographique des différentes phases de l'alliage FePt. La structure cristallographique de la phase L<sub>12</sub> pour la composition Fe<sub>3</sub>Pt est similaire à celle de l'alliage ordonnée FePt<sub>3</sub>, il suffit d'intervertir les atomes de fer avec ceux de platine.

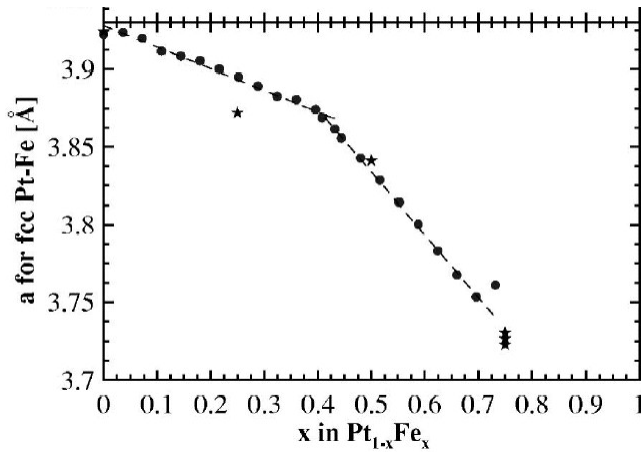


FIG. 2.3 – Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  dans sa phase chimiquement désordonnée. Extrait de [44].

### Phase $L1_0$

La phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  (groupe d'espace :  $P4/m2/m2/m$ ) est la phase thermodynamiquement stable à température ambiante pour une composition comprise entre 35% et 55% de Pt. Cette phase ordonnée peut être décrite, pour la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ , par un empilement de plans atomiques de fer pur et de platine pur (Fig. 2.2  $L1_0$ ). Cette structure particulière implique une diminution du paramètre de maille selon l'axe  $c$  perpendiculaire à ces plans atomiques de Fe et Pt pur et conduit à une structure cristallographique quadratique ( $a = b \neq c$ ). Les valeurs des paramètres de maille pour l'alliage FePt dans la phase  $L1_0$ , qui diffèrent légèrement selon les sources, sont rassemblées dans le tableau 2.1. Entre les états ordonné et désordonné, il existe à température ambiante toute une gamme d'états métastables correspondant à des degrés d'ordre divers. Deux paramètres permettent de décrire ce degré d'ordre : l'ordre à longue distance, quantifié par le paramètre  $\mathcal{S}$ , et l'ordre à courte distance.

La maille cristallographique de la phase  $L1_0$  pour l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  parfaitement ordonné peut être décrite comme la superposition de deux sous-réseaux : un sous-réseau I correspondant aux plans de fer pur et le sous-réseau II correspondant aux plans de platine pur. On peut définir les taux d'occupations  $n_{\text{Fe}/I}$  ( $n_{\text{Pt}/I}$ ) et  $n_{\text{Fe}/II}$  ( $n_{\text{Pt}/II}$ ) par les atomes de fer (platine) respectivement dans les sous-réseau I et II. Le paramètre d'ordre à longue distance est alors défini par la relation suivante :

$$\mathcal{S} = |n_{\text{Fe}/I} - n_{\text{Fe}/II}| = |n_{\text{Pt}/I} - n_{\text{Pt}/II}| \quad (2.1)$$

TAB. 2.1 – Différentes valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de l'alliage FePt dans la phase  $L1_0$  relevées dans la littérature.

Paramètres de maille		%Atomique Fe	Référence
$a$ (Å)	$c$ (Å)		
3.842	3.702	50.00	[45]
3.861	3.788	45.88	[46]
3.846	3.723	51.60	[47]

Dans le cas d'un alliage stoechiométrique ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), le paramètre d'ordre  $\mathcal{S}$  varie de 0 pour un alliage désordonné (les taux d'occupations valent  $n_{\text{Fe}/I} = n_{\text{Pt}/II} = 0.5$  et  $n_{\text{Fe}/II} = n_{\text{Pt}/I} = 0.5$ ), à 1 pour un alliage parfaitement ordonné ( $n_{\text{Fe}/I} = n_{\text{Pt}/II} = 1$  et  $n_{\text{Fe}/II} = n_{\text{Pt}/I} = 0$ ).

Dans le cas d'un alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  dans la phase  $L1_0$  proche de la stoechiométrie ( $0.45 < x < 0.65$ ), le paramètre d'ordre maximal ne vaut plus 1 car la maille cristalline n'est plus constituée de plans atomiques purs. En effet, dans le cas où l'alliage est riche en fer ( $x > 0.5$ ) la maille correspond à une alternance de plans atomiques de fer pur et de plans atomiques mixtes contenant du fer et du platine. Il est possible de relier la valeur maximale du paramètre d'ordre à la composition  $x$  par la formule suivante :

$$\mathcal{S}_{\max} = 1 - 2 \left| \frac{1}{2} - x \right| \quad (2.2)$$

A partir de mesure de diffraction de rayons X, il est possible d'estimer la valeur du paramètre d'ordre à longue distance  $\mathcal{S}$  en utilisant le rapport des intensités d'une raie de surstructure<sup>1</sup> et d'une raie fondamentale, par exemple les raies (001) et (002). Nous verrons en détail les méthodes utilisées pour déterminer le paramètre d'ordre à longue distance dans le paragraphe §3.3.3.

L'ordre directionnel à courte distance est directement responsable de l'anisotropie magnétocristalline, il peut être quantifié à l'aide des probabilités  $P_{\text{plan}}^{\text{Fe/Fe}}$  et  $P_{\text{hors}}^{\text{Fe/Fe}}$ , qui correspondent aux probabilités pour un atome de fer d'avoir un premier voisin fer soit dans le plan perpendiculaire à l'axe  $c$ , soit hors du plan, c'est-à-dire dans la direction  $\langle 101 \rangle$ . Dans le cas de l'alliage de composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ , elles varient donc de  $P_{\text{plan}}^{\text{Fe/Fe}} = P_{\text{hors}}^{\text{Fe/Fe}} = 0.5$  pour un alliage homogène et désordonné à  $P_{\text{plan}}^{\text{Fe/Fe}} = 1$  et  $P_{\text{hors}}^{\text{Fe/Fe}} = 0$  pour l'alliage parfaitement ordonné. Dans cette étude, les mesures indirectes de l'anisotropie magnétocristalline peuvent être reliées à ce paramètre. Notons que, bien évidemment, un paramètre d'ordre à longue distance élevé correspond nécessairement à un ordre chimique à courte distance lui aussi élevé.

## Phase $L1_2$

Pour des compositions proches de  $\text{FePt}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{Pt}$ , la phase thermodynamiquement stable à température ambiante est la phase chimiquement ordonnée  $L1_2$ . Elle est caractérisée par une maille cristallographique cubique à faces centrées (groupe d'espace :  $Pm\bar{3}m$ ) avec, dans le cas de l'alliage  $\text{FePt}_3$ , une succession de plans atomiques de platine pur et de plans atomiques contenant autant de fer que de platine (Fig. 2.2  $L1_2$ ). Comme pour la phase  $L1_0$ , la phase  $L1_2$  présente un ordre chimique à longue distance qui se traduit par l'apparition de raies de surstructures dans le réseau réciproque. Il est cependant aisé de distinguer ces deux phases ordonnées car seule la phase  $L1_0$  présente un dédoublement de certaines raies de diffraction<sup>2</sup> du fait de la maille quadratique de cette phase.

<sup>1</sup>L'existence d'un ordre chimique à longue distance dans l'alliage FePt se traduit par l'apparition de raies de surstructure dans le réseau réciproque.

<sup>2</sup>Les raies (002), (202) et (113) ne sont pas aux mêmes positions que les raies (200), (220) et (311) à cause des valeurs différentes des paramètres de maille  $a$  et  $c$ .

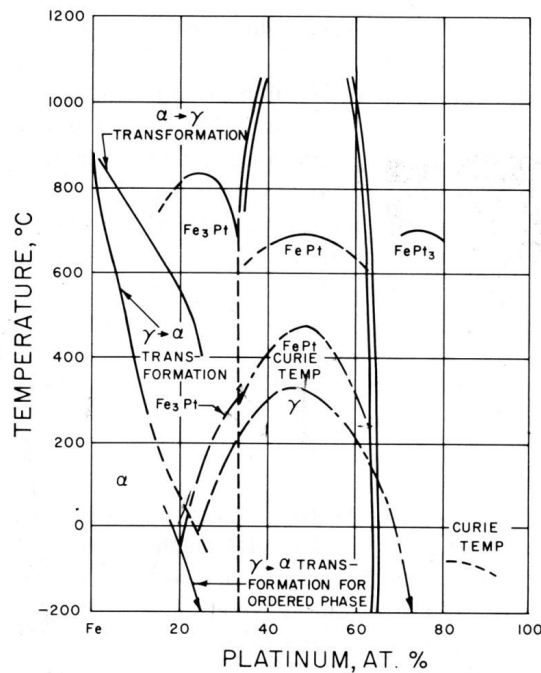


FIG. 2.4 – Évolution de la température de CURIE avec la composition atomique  $x$  de l'alliage massif  $Fe_{1-x}Pt_x$  dans les phases chimiquement ordonnée et désordonnée. Extrait de [48].

Nous avons vu que selon la composition et la température, l'alliage  $Fe_xPt_{1-x}$  se présente sous différentes phases. Dans la suite, nous verrons comment la structure cristalline influence les propriétés magnétiques de l'alliage  $Fe_xPt_{1-x}$ .

### 2.1.2 Propriétés magnétiques de l'alliage $Fe_xPt_{1-x}$

L'anisotropie magnétique uniaxiale de la phase  $L1_0$  de l'alliage FePt est d'origine magnétocristalline et est liée au couplage spin-orbite qui tend à orienter chaque moment magnétique selon une direction privilégiée du fait de la symétrie particulière du réseau cristallin (alternance de plan atomique pur de fer et de platine). La gigantesque valeur de la constante d'anisotropie, environ  $7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>, conduit à un champ coercitif de 116 kOe dans le cas d'un retournement cohérent de l'aimantation d'une particule monodomaine de FePt. Dans la phase  $L1_0$  du FePt, les atomes de Pt possèdent également un moment magnétique induit qui contribue à hauteur de 20% du moment magnétique total et porte ainsi l'aimantation volumique de l'alliage  $Fe_{50}Pt_{50}$  à 1140 emu/cm<sup>3</sup>. Les propriétés magnétiques de l'alliage, telles que l'aimantation, la constante d'anisotropie uniaxiale et la température de CURIE, dépendent de la composition chimique de l'alliage et de l'ordre chimique.

Comme on peut le remarquer sur la figure 2.4, la température de CURIE de l'alliage  $Fe_xPt_{1-x}$  varie fortement avec sa composition atomique  $x$  et le degré d'ordre chimique. Par exemple, la température de CURIE est égale à 750 K pour l'alliage massif  $Fe_{50}Pt_{50}$  dans la phase  $L1_0$ , alors qu'elle est seulement de 650 K pour la même composition mais dans la phase chimiquement désordonnée.

De plus, la température de CURIE dépend également de la taille des nanoparticules. En effet, RONG *et al.* ont montré que la température de CURIE de nanopar-

ticules de FePt chimiquement ordonnées varie suivant une loi en puissance [39] :

$$\frac{T_c(\infty) - T_c(d)}{T_c(\infty)} = \left( \frac{d}{d_0} \right)^{-1/\nu}$$

où  $T_c(\infty)$  est la température de CURIE de l'alliage massif FePt,  $T_c(d)$  celle de la particule de FePt de taille  $d$ ,  $d_0$  est une constante ayant les dimensions d'une longueur et  $\nu$  est un exposant relié à la longueur de corrélation des spins. Les valeurs obtenues par RONG *et al.* ( $d_0 = 0.9$  nm,  $\nu = 0.67$  et  $T_c(\infty) = 775$  K) conduisent à une baisse de la température de CURIE, pour des particules de 3.5 nm de diamètre, de 13% par rapport à la valeur de l'alliage massif. Enfin, ils ont également observé une augmentation linéaire de la température de CURIE avec l'augmentation du paramètre d'ordre à longue distance  $S$ .

Pour conclure, on peut retenir que l'anisotropie magnétocristalline de l'alliage FePt est maximale pour un alliage de composition atomique proche de la stœchiométrie et dans la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ .

## 2.2 Effet de la taille sur la structure cristalline et la morphologie des particules

De manière générale, la structure cristalline et la morphologie des nanoparticules dépendent fortement de leur taille.

### 2.2.1 Structure cristalline des nanoparticules (paramètre de maille)

Une des conséquences de la taille nanométrique des particules est la modification du paramètre de maille. Ainsi, selon la nature du matériau, nous observons soit une compression, soit une dilatation de la maille cristalline des nanoparticules par rapport à l'état massif.

Dans les nanocristaux ioniques (par exemple les oxydes métalliques) de nombreuses études montrent une augmentation du paramètre de maille lorsque la taille des particules diminue. Ce phénomène a été observé dans des nanoparticules de  $\text{CeO}_2$  [49], d'anatase  $\text{TiO}_2$  [50] ou encore de  $\text{BaTiO}_3$  [51]. Les raisons invoquées sont soit l'existence de contraintes, soit une augmentation de la concentration de défauts ponctuels tel que des lacunes. Pour les particules de  $\text{CeO}_2$ , ZHANG *et al.* supposent que la concentration en lacune, liée au départ d'ions  $\text{O}^{2-}$ , augmente lorsque la taille diminue. Cela entraîne une augmentation de la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$  par rapport aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  de façon à conserver l'électroneutralité. L'ion trivalent  $\text{Ce}^{3+}$  ayant un diamètre plus élevé que celui de l'ion  $\text{Ce}^{4+}$ , il en résulte une dilatation de la maille cristalline.

Dans le cas de nanoparticules métalliques (ce qui est le cas du FePt), la tendance inverse est observée : la diminution de la taille des particules s'accompagne de celle du paramètre de maille. Ceci a été observé pour des nanoparticules d'Al obtenues par

croissance épitaxiale sur un substrat de MgO [52], pour des nanoparticules de Pd de 1.5 à 5 nm de diamètre [53], ou pour des nanoparticules de Cu et Ni [54]. Un modèle continu basé sur la déformation élastique induite dans la nanoparticule par sa tension de surface (modèle EDIST) permet d'expliquer cette contraction du paramètre de maille [55]. En effet, du fait des nombreuses liaisons pendantes à la surface de la nanoparticule, les atomes de la surface tendent à se rapprocher pour minimiser leur énergie, ce qui implique une compression dans le volume de la particule.

### 2.2.2 Morphologie des nanoparticules

De même, une particule va adopter une morphologie bien spécifique afin de minimiser son énergie de surface, qui est un terme d'autant plus important que le diamètre de la particule est faible. Les différents plans cristallins n'ayant pas la même énergie de surface, les particules cristallisées ont tendance à être facettées. Pour la structure cfc, structure adoptée par l'alliage FePt dans la phase désordonnée, il existe un modèle simple, le théorème de WULFF [56] qui permet de prévoir les morphologies les plus stables adoptées par une nanoparticule. Un atome cherchant à s'entourer d'un maximum de voisins pour minimiser son énergie, l'énergie de surface des différents plans cristallins sera d'autant plus faible qu'ils sont denses. On a pour la structure cfc la relation suivante :  $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$ . Selon la valeur du rapport entre ces différentes énergies, la forme stable d'une particule cristallisée dans la structure cfc est [57] :

- un octaèdre tronqué si :  $\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}}$  et  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} > \frac{\sqrt{3}}{2}$
- un cuboctaèdre si :  $\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}} > \sqrt{\frac{3}{2}}$  et  $\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} < \frac{\sqrt{3}}{2}$

Ces deux polyèdres sont constitués de 6 faces  $\{100\}$  carrées et de 8 faces  $\{111\}$  de forme hexagonale pour l'octaèdre ou de forme triangulaire pour le cuboctaèdre (Fig. 2.5a et b). Cependant, selon la taille de la particule, la forme la plus stable n'est pas toujours un polyèdre de WULFF [58]. Ainsi, les particules cfc contenant peu d'atomes (quelques centaines) adoptent une forme icosaoédrique (Fig. 2.5c). Cette structure qui présente 20 faces  $\{111\}$  est la plus stable du point de vue de la surface. Cependant, cette structure constituée de 20 tétraèdres de structures cfc accolés, est multimâclée. Elle devient instable quand la taille de la particule augmente car l'énergie élastique emmagasinée dans les mâcles devient trop grande.

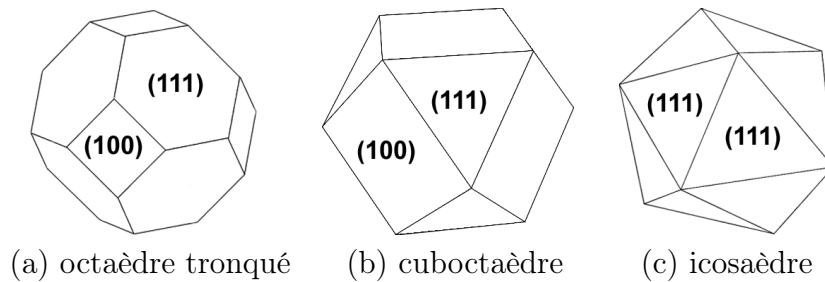


FIG. 2.5 – Plusieurs morphologies possible pour des nanoparticules de structure cristalline cfc.



## 2.3 Physique du renversement d'aimantation de nanoparticules magnétiques

Nous avons vu précédemment les propriétés physiques de l'alliage FePt ainsi que la morphologie adoptée par des particules de taille nanométrique. Ce paragraphe, lui, est consacré aux modèles physiques décrivant le comportement magnétique d'une assemblée de nanoparticules magnétiques. Pour une taille donnée de la particule, deux comportements magnétiques bien différents sont observés selon la valeur de la température :

- un comportement ferromagnétique à basse température (cycle d'aimantation ouvert, rémanence non nulle) ;
- un comportement similaire au paramagnétisme, appelé superparamagnétisme, au-dessus d'une certaine température critique (champ coercitif nul, rémanence nulle).

Nous présenterons dans un premier temps le superparamagnétisme puis nous terminerons par le modèle de STONER-WOHLFARTH qui décrit le retournement cohérent de l'aimantation d'une particule monodomaine ferromagnétique.

### 2.3.1 Le superparamagnétisme

Un matériau magnétique peut posséder une structure en domaines, c.-à-d. qu'il se subdivise en régions uniformément aimantées dans des directions différentes (domaines) séparées par des parois (par exemple parois de NÉEL ou de BLOCK) afin de minimiser l'énergie magnétostatique (Fig. 2.6a). Dans le cas général, l'énergie totale inclut en plus du terme magnétostatique, les énergies d'échange, d'anisotropie de volume (magnétocristalline par exemple) et de surface. L'énergie magnétostatique étant proportionnelle au volume tandis que l'énergie associée à la création des parois est surfacique, il existe un volume critique en-dessous duquel la création de domaines magnétiques n'est plus favorable et une aimantation uniforme dans l'ensemble du volume devient la configuration la plus stable (Fig. 2.6b). Pour un cristal sphérique, le rayon critique  $R_c$  en dessous duquel l'aimantation est uniforme est [59] :

$$R_c = \frac{9\gamma}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.3)$$

avec  $\gamma$  l'énergie de paroi par unité de surface et  $M_s$  l'aimantation à saturation. Dans le cas du fer,  $\gamma = 3 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ , et  $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$ , on en déduit  $R_c = 7.3 \text{ nm}$ .

L'énergie d'anisotropie d'une particule ferromagnétique monodomaine est proportionnelle, en première approximation, à son volume  $V$ . Dans le cas où la particule magnétique présente une anisotropie uniaxiale, la direction prise par l'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur est celle de l'axe d'anisotropie. L'aimantation présente ainsi deux états stables (Fig. 2.7a et c) séparés par une barrière d'énergie (Fig. 2.7b) :  $E_B = K_U V$  avec  $K_U$  la densité d'énergie associée à l'anisotropie uniaxiale. Ainsi, avec la réduction du volume de la particule magnétique, la

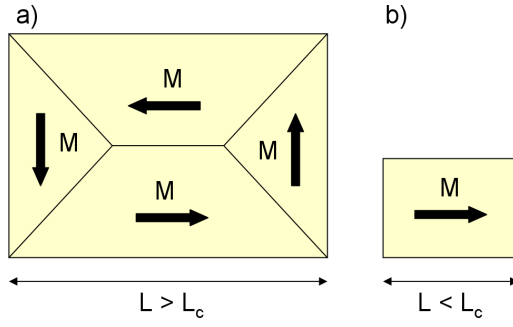


FIG. 2.6 – a) Matériau magnétique possédant une structure en domaines afin de minimiser son énergie magnétostatique. b) En dessous d'une taille critique  $L_c$ , une aimantation uniforme devient la configuration la plus stable.

barrière d'énergie  $E_B$  séparant les deux configurations stables diminue et peut devenir inférieure à l'énergie thermique ( $k_B T$ ). La particule se comporte alors comme un « spin géant » dont la direction fluctue aléatoirement du fait de l'agitation thermique, mais sans remettre en cause l'existence d'un arrangement ferromagnétique des spins : c'est le *superparamagnétisme*.

Le temps de relaxation  $\tau$  associé au retournement de l'aimantation a été donné par L. NÉEL en 1949 [60] :

$$\tau = f_0^{-1} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Avec  $E_B$  la barrière d'énergie à franchir pour retourner l'aimantation de la particule ( $E_B \approx K_u V$ ),  $f_0$  la fréquence d'essai, dont la valeur communément admise est  $f_0 \approx 10^9$  Hz. Selon la valeur du temps de mesure  $t_m$  par rapport au temps de relaxation  $\tau$ , le comportement magnétique d'un ensemble de nanoparticules est différent. En effet, si  $t_m \gg \tau$ , les particules se comportent comme un système paramagnétique (superparamagnétisme). Au contraire, si  $t_m < \tau$ , les propriétés magnétiques sont quasi-statiques (état « bloqué »). Théoriquement, on définit la température de blocage  $T_B$  séparant ces deux états par la relation suivante :  $t_m = \tau$ . On obtient alors :

$$T_B = \frac{E_B}{k_B \ln(t_m f_0)}$$

Au dessus de cette température critique ( $T_B$ ), les nanoparticules magnétiques se comportent comme des spins géants dont la direction d'aimantation va fluctuer aléatoirement à cause de l'agitation thermique (superparamagnétisme). Lorsqu'il n'y a

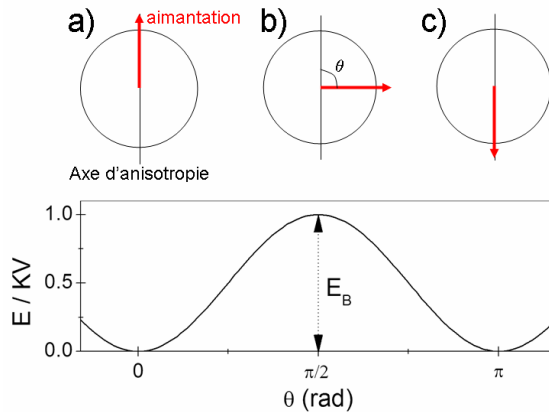


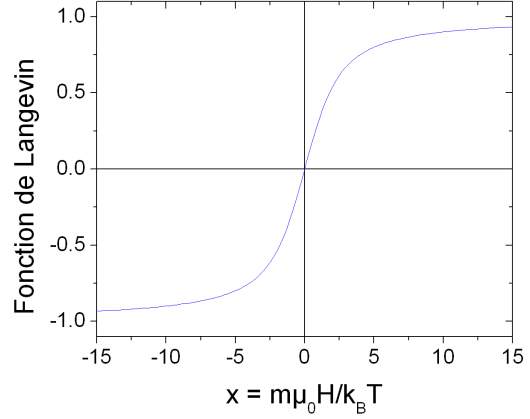
FIG. 2.7 – Évolution de l'énergie d'une particule ferromagnétique en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'aimantation et l'axe d'anisotropie en absence de champ magnétique extérieur. L'énergie  $E_a$  associée à l'anisotropie uniaxiale est de la forme :  $E_a = KV \sin^2 \theta$

pas d'interaction entre les nanoparticules et que leur anisotropie peut être négligée, l'aimantation moyenne en présence d'un champ magnétique  $H$  suit une loi en  $H/T$  donnée par la *fonction de Langevin*  $\mathcal{L}(x)$ , dont la représentation graphique est donnée ci-dessous :

$$\frac{\langle M \rangle}{M_0} = \mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.5)$$

avec  $x = \frac{\mu_0 m_0 H}{k_B T}$

où  $H$  est le champ magnétique appliqué,  $T$  la température et  $m_0$  le moment magnétique d'une particule. Ce modèle utilise une description classique selon laquelle l'aimantation de chaque particule peut prendre une direction quelconque.



Nous utiliserons deux développements limités de cette fonction :  $\mathcal{L}(x) \approx x/3$  pour  $x \ll 1$  (haute température ou faible champ) et  $\mathcal{L}(x) \approx 1 - 1/x$  pour  $x \gg 1$  (faible température ou champ élevé).

Ce modèle ne prend en compte que l'énergie de ZEEMANN, et une meilleure expression pour l'aimantation de nanoparticules superparamagnétiques est obtenue en prenant en compte l'anisotropie et en appliquant la statistique de BOLTZMANN. Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, le moment magnétique moyen d'une assemblée de particules, dont la direction de leur axe d'aimantation facile est aléatoire, est donné par [61] :

$$\begin{aligned} \langle m(H, T) \rangle &= m_{sat}(T) \int_0^\pi \sin \psi \frac{1}{Z} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-\alpha \sin^2 \theta + \beta (\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \phi)] \\ &\times (\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \phi) \sin \theta d\theta d\phi d\psi \end{aligned} \quad (2.6)$$

avec

$$Z = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp[-\alpha \sin^2 \theta + \beta (\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \phi)] \sin \theta d\theta d\phi$$

et

$$\alpha = \frac{KV}{k_B T} \quad \beta = \frac{M_{sat}(T) V H}{k_B T}$$

Les différents angles utilisés sont illustrés sur la figure 2.8. La formule 2.6 n'étant valable qu'à l'équilibre thermodynamique, les états métastables ne sont pas pris en compte. Par exemple, le phénomène d'hystérésis ne peut pas être décrit par ce modèle. Cependant, ce modèle est toujours valable à fort champ, car il n'y a plus d'état métastable. Dans la limite des forts champs magnétiques appliqués, l'équation 2.6 devient (premier terme du développement limité en  $1/H$ ) :

$$\langle m(H, T) \rangle \approx m_{sat}(T) \left( 1 - \frac{k_B T}{\mu_0 H \langle M_{sat}(T) V \rangle} \right) \quad (2.7)$$

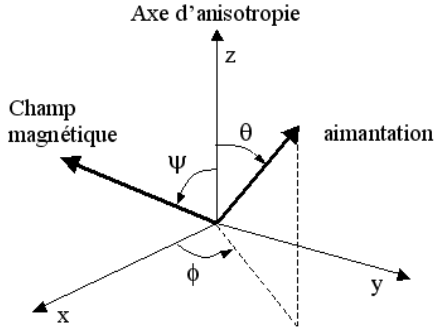


FIG. 2.8 – Définition des axes et des angles pour repérer l'axe d'anisotropie et l'aimantation d'une particule ainsi que le champ magnétique appliqué.

### 2.3.2 Le modèle de STONER-WOHLFARTH

Nous venons de voir le modèle théorique décrivant le comportement magnétique de nanoparticules dans l'état superparamagnétique. Nous allons maintenant présenter le modèle de STONER-WOHLFARTH qui décrit le retournement, à température nulle, de l'aimantation d'une particule ferromagnétique dans l'état bloqué. Ce modèle décrit en première approximation le comportement magnétique des nanoparticules pour des températures inférieures à la température de blocage  $T_B$ .

Ce modèle à deux dimensions permet de décrire le retournement cohérent de l'aimantation d'une particule monodomaine ferromagnétique [62]. La température du système est supposée nulle et l'anisotropie uniaxiale. Les différents angles du système sont représentés sur la figure 2.8, avec  $\phi = 0$  puisque ce modèle est à 2 dimensions. La direction de l'aimantation prise par la particule en présence d'un champ magnétique est alors déterminée en minimisant son énergie qui ne comporte que 2 termes : l'anisotropie uniaxiale  $E_{\text{anisotropie}}$  et l'énergie de Zeemann  $E_{\text{Zeeman}}$  :

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{anisotropie}} + E_{\text{Zeeman}} \\ &= K_u V \sin^2 \theta - \mu_0 H M_s V \cos(\psi - \theta) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dans le cas d'une particule de forme ellipsoïdale, l'énergie du champ démagnétisant peut se mettre, à une constante près, sous la même forme que l'énergie d'anisotropie uniaxiale. Il suffit alors de remplacer la constante d'anisotropie uniaxiale  $K_u$  par une constante d'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$  qui tient compte de l'anisotropie de forme et magnétocristalline. En utilisant des variables réduites,  $e = E/K_u V$  et  $h = \mu_0 H M_s / 2K_u = H/H_a$ , où  $H_a$  représente le champ d'anisotropie ( $H_a = 2K_u/\mu_0 M_s$ ), on obtient :

$$e = \sin^2 \theta - 2h \cos(\psi - \theta) \quad (2.9)$$

La position d'équilibre de l'aimantation correspond à l'un des deux minimums de l'énergie :

$$\left. \frac{\partial e}{\partial \theta} \right|_{\theta_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin \theta_m \cos \theta_m - h \sin(\psi - \theta_m) = 0 \quad (2.10)$$

$$\left. \frac{\partial^2 e}{\partial \theta^2} \right|_{\theta_m} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \cos(2\theta_m) + h \cos(\psi - \theta_m) \geq 0 \quad (2.11)$$

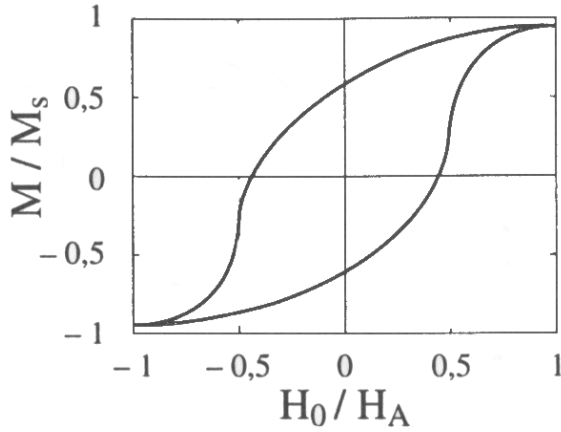


FIG. 2.9 – Cycle d'hystérésis prévu par le modèle de STONER-WOHLFARTH pour une assemblée de particules magnétiques identiques, sans interaction et dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement distribués dans l'espace.

et l'aimantation projetée dans la direction du champ magnétique appliqué est donnée par :

$$M = M_s \cos(\psi - \theta_m) \quad (2.12)$$

Pour un angle  $\psi$  donné, la résolution des équations 2.10 et 2.11 permet de déterminer la position d'équilibre de l'aimantation pour différentes valeurs de champ magnétique et d'obtenir ainsi un cycle d'hystérésis. Comme la température du système est supposée nulle, le renversement de l'aimantation se produit seulement lorsque la barrière d'énergie séparant les deux minimums d'énergie s'annule, c-à-d. lorsque la dérivée seconde (équ. 2.11) en  $\theta_m$  s'annule. La valeur du champ magnétique réduit  $h$  à laquelle se produit ce renversement est alors :

$$h = (\sin^{2/3} \psi + \cos^{2/3} \psi)^{-3/2} \quad (2.13)$$

Pour une assemblée de particules identiques, sans interaction et dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement distribués dans l'espace, on obtient le cycle d'hystérésis à température nulle représenté sur la figure 2.9. Dans ce modèle, le champ coercitif  $H_c$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  vérifient :

$$H_c = 0.48 H_a \quad M_r = 0.5 M_s$$

Nous pouvons noter que la valeur de la rémanence dépend de plusieurs paramètres :

- le type d'anisotropie : dans le cas d'une orientation aléatoire des axes d'anisotropie, la rémanence est égale à 0.5 pour une anisotropie uniaxiale, et est supérieure à 0.83 pour une anisotropie cubique (0.831 pour  $K > 0$  et 0.866 pour  $K < 0$ ) [63] ;
- une direction privilégiée (texture) dans l'orientation des axes d'anisotropie : la rémanence varie de 0 à 1 lorsque l'angle entre l'axe d'anisotropie des particules et le champ magnétique appliqué varie de  $90^\circ$  à  $0^\circ$  ;
- les interactions entre particules : la rémanence diminue pour des particules en interaction magnétostatique, alors qu'elle augmente dans le cas d'interaction d'échange [64].

## 2.4 Synthèse par voie chimique de nanoparticules de FePt

Par comparaison aux différentes voies physiques, les principaux avantages de la synthèse de nanoparticules par voie chimique sont, d'une part, la possibilité d'obtenir des particules de taille plus uniforme en quantité importante et, d'autre part, la possible mise en œuvre de réseau de particules sur de grandes distances par des processus d'auto-organisation. Nous allons voir dans un premier temps un modèle simple expliquant le processus de formation et de croissance de particules uniformes en taille. Puis, nous décrirons rapidement les différents protocoles de synthèse de particules de FePt qui ont été réalisées depuis celle décrite par SUN en 2000 [5]. Enfin, nous finirons par la description de synthèses et de processus permettant l'obtention de nanoparticules de FePt de fortes anisotropies magnétiques (phase L1<sub>0</sub>).

### 2.4.1 Modèle de croissance de nanoparticules

#### Modèle de LAMER

L'obtention par voie chimique de nanoparticules avec une faible dispersion en taille implique la séparation des étapes de nucléation et de croissance [68]. En effet, si on ne sépare pas ces deux étapes, on peut avoir création de nouveaux germes alors que d'autres sont déjà en train de croître, ce qui implique que les particules obtenues auront des tailles différentes. Cette condition fut énoncée la première fois par LAMER pour expliquer les résultats obtenus pour la synthèse de particules de soufre à partir de solutions de thiosulfate [65].

Le modèle de LAMER et DINEGAR (Fig. 2.10 courbe I) permet d'expliquer la formation de particules uniformes en taille à partir d'une solution sursaturée. Ce modèle distingue trois phases : une phase de pré-nucléation, une phase de nucléation et la phase de croissance. Durant la phase de pré-nucléation, la concentration des espèces réactives (« solutés ») dans la solution augmente et atteint la limite de solubilité puis la concentration critique de sursaturation. Dès lors que cette concentration

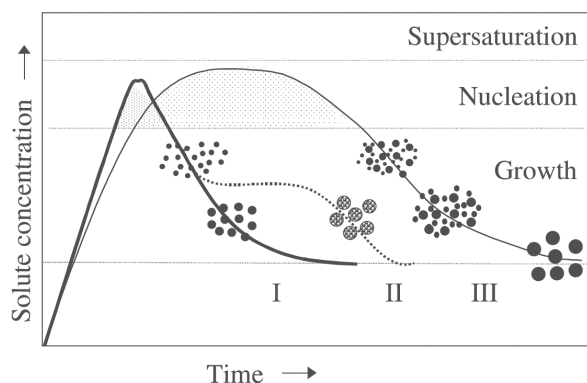


FIG. 2.10 – Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille : I. Modèle de LAMER (nucléation brève, puis croissance uniforme par diffusion)[65]; II. Modèle d'OCANA (nucléation, croissance et agrégation de plusieurs germes)[66]; III. Modèle de SUGIMOTO (multiples nucléations et croissance par maturation d'OSTWALD)[67]. Extrait de [26].

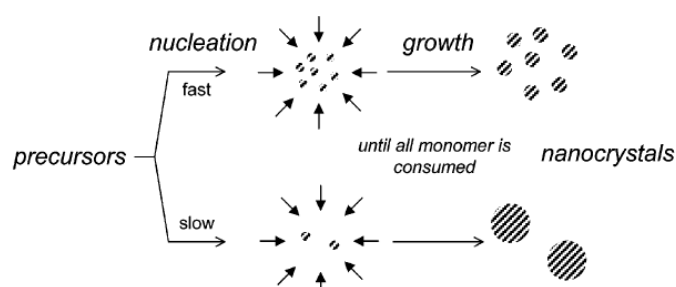


FIG. 2.11 – Contrôle de la taille de nanoparticules en absence de mûrissement d'OSTWALD (d'après SHEVCHENKO *et al.*[69]).

critique est atteinte, la nucléation commence spontanément (nucléation homogène). Si la vitesse de nucléation est beaucoup plus rapide que celle à laquelle le soluté est généré, alors la nucléation fait subitement baisser sa concentration en-dessous du seuil de solubilité, stoppant ainsi la nucléation. Dans ces conditions, la phase de nucléation est très brève et est suivie par une phase de croissance uniforme de ces germes. Cette croissance par diffusion du soluté vers les particules, peut se faire aussi longtemps que le soluté est généré assez lentement pour ne pas atteindre de nouveau la concentration critique. Il faut noter qu'une manière simple pour séparer les phases de nucléation et de croissance consiste à provoquer la nucléation par l'ajout dans la solution de germes étrangers (agent de nucléation), on parle alors de nucléation hétérogène.

Dans ce modèle de LAMER, la croissance est contrôlée par la diffusion du soluté vers la surface de la particule, ce qui permet ainsi d'avoir des particules de taille uniforme. Toutefois, la coalescence de plusieurs particules entre elles entraîne la formation de particules de tailles et de formes différentes. Il est donc nécessaire d'éviter la coalescence des particules pendant la phase de croissance. Une répulsion électrostatique entre les particules due à une double couche chargée (ions adsorbés à la surface de la particule) peut stabiliser les particules et empêcher leur agrégation. De même, la stabilité des particules peut être assurée par un encombrement stérique obtenu par adsorption à la surface de la particule de molécules ayant de longues chaînes carbonées. La longueur de ces chaînes est un facteur déterminant pour la stabilité : si elle est trop faible, l'encombrement stérique n'est pas assez important et les particules peuvent s'agréger.

Il a été montré que le modèle de LAMER n'était applicable que dans un nombre limité de cas et souvent seulement dans les premières étapes du processus de nucléation. En effet, le concept d'une nucléation brève et rapide est inadéquat pour des solutions contenant des espèces chimiques complexes. Ainsi, SUGIMOTO *et al.* ont développé une théorie basée sur une croissance par coalescence de petits germes instables par un processus du type maturation d'OSTWALD (Fig. 2.10 courbe III)[67]. Un autre modèle, combinant nucléation et agrégation, a également été proposé par OCANA *et al.*[66]. Dans ce modèle, des particules uniformes en taille sont obtenues par agrégation de particules plus petites (Fig. 2.10 courbe II).

### Modèle de SHEVCHENKO

Dans le cas de nanoparticules métalliques, la croissance se fait principalement par consommation des espèces moléculaires contenant les atomes métalliques (monomères) présents en solution, puisque les autres mécanismes précédemment cités, tels que la croissance par maturation d'OSTWALD<sup>3</sup>, n'ont pas été observés pour les nanoparticules métalliques synthétisées par voie chimique[69]. En effet, la maturation d'OSTWALD a lieu seulement si l'ajout d'un monomère à la surface de la nanoparticule est un processus réversible, c'est-à-dire qu'une nanoparticule peut à la fois consommer et libérer des monomères. Dans ce cas, les petites particules, qui ont un potentiel chimique très élevé, se dissolvent au profit des plus grosses qui consomment les monomères et croissent. Ce phénomène a été observé pour de nombreuses synthèses de nanoparticules de semi-conducteurs. Cependant, l'ajout d'un monomère à la surface d'une particule métallique est soit irréversible, soit l'équilibre entre monomère et particule métallique est fortement déplacé vers cette dernière. Ainsi, on peut considérer que la croissance des nanoparticules métalliques s'effectue jusqu'à consommation complète des monomères présents en solution. Cela implique que la quantité totale de monomères consommés, (et donc le volume total des particules formées), est constant puisque fixée par la quantité de précurseurs initialement introduit dans le milieu réactionnel. Dans ce cas, SHEVCHENKO *et al.* ont montré que c'est le rapport entre les vitesses de nucléation et de croissance qui contrôle la taille finale des nanoparticules (Fig. 2.11) [69].

Dans le modèle de SHEVCHENKO, des vitesses de nucléation élevées entraînent une forte concentration de nucléi et conduisent donc à des particules de petites tailles. A l'inverse, une faible concentration de nucléi due à une faible vitesse de nucléation donne, pour une même quantité de monomères consommée, des particules de taille plus élevée. Les paramètres influençant fortement le taux de nucléation sont d'une part la température, et d'autre part la concentration en ligands<sup>4</sup>. Pour comprendre l'effet de ces paramètres sur le taux de nucléation, nous pouvons utiliser les résultats de la théorie classique de la nucléation homogène qui donne l'expression suivante pour le taux de nucléation par unité de volume ( $J_N$ )[68] :

$$J_N = B_N \exp \left( -\frac{\Delta G^N}{RT} \right)$$

$$\Delta G^N = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3|\Delta\mu|^2}$$

$\Delta G^N$  : énergie d'activation pour une nucléation homogène.  
 $\gamma$  : énergie de surface de la nanoparticule.  
 $V_m$  : volume molaire du matériau dans la phase solide.  
 $\Delta\mu$  ( $<0$ ) : différence entre les potentiels chimiques de la phase solide et des monomères.  
 $B_N$  : facteur dépendant de nombreux paramètres tels que la solubilité des espèces chimiques.

Ainsi, l'accroissement de la température augmente fortement le taux de nucléation et donc, en suivant le modèle précédent (Fig. 2.11), conduit à diminuer la taille finale des particules. Il est également possible de modifier le taux de nucléation par l'intermédiaire de  $\Delta\mu$  qui affecte à la fois l'énergie d'activation  $\Delta G^N$  et le facteur

<sup>3</sup>Mécanisme de croissance bien connu dans le cas de la croissance d'ilots métalliques sur divers substrats où les petits agrégats se dissolvent au profit des plus gros.

<sup>4</sup>Molécules organiques pouvant se lier à la surface des nanoparticules.



$B_N$ . Ce paramètre  $\Delta\mu$ , qui décrit la différence des potentiels chimiques entre la phase solide et les monomères, augmente avec la sursaturation<sup>5</sup>  $S$  des monomères en solution (on peut utiliser la relation suivante :  $\Delta\mu = RT \ln S$ ). Les molécules (ligands) utilisées pour passiver la surface des nanoparticules en solution forment également des complexes stables avec les atomes métalliques des précurseurs (monomères). La formation de ces complexes stables augmente la concentration d'équilibre  $C_s$  des monomères en solution et donc diminue la sursaturation (ce qui augmente l'énergie d'activation). Ainsi, une forte concentration de ligands diminue le taux de nucléation, entraînant ainsi une augmentation de la taille finale des particules.

En conclusion, il est possible de contrôler la taille des nanoparticules métalliques en modifiant la température d'injection des précurseurs et/ou la concentration en ligands et précurseurs. SHEVCHENKO *et al.* ont montré que ce modèle, initialement établi à partir de l'étude de la synthèse de particules de  $\text{CoPt}_3$ , s'applique également aux particules de FePt [69]. De même, les travaux réalisés par MOMOSE *et al.* montrent une augmentation la taille moyenne des nanoparticules de FePt, synthétisées d'après le protocole publié par S. SUN [5], lorsque la concentration en ligands (acide et amine oléique) est augmentée [70].

## 2.4.2 État de l'art de la synthèse de nanoparticules de FePt

Il existe de nombreuses méthodes basées sur la précipitation permettant d'obtenir des nanoparticules [26] telles que la coprécipitation [71], les microémulsions [72], le processus appelé « polyol » [68] et la décomposition à haute température de précurseurs organométalliques [73]. La plupart des synthèses de nanoparticules de FePt sont basées sur ces deux dernières méthodes.

Depuis les travaux novateurs publiés en 2000 par SUN sur la synthèse de nanoparticules de FePt monodisperses et auto-organisées [5], de nombreuses recherches ont été réalisées pour mieux comprendre cette synthèse et d'autres protocoles opératoires ont été proposés afin de mieux contrôler les propriétés des nanoparticules (taille, composition, structure cristalline, forme,...). Un article de revue de S. SUN présente les résultats récents obtenus pour les nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique [74].

Nous allons maintenant présenter, de manière non exhaustive, les principaux types de protocoles utilisés pour synthétiser des nanoparticules de FePt par voie chimique.

### Synthèses basées sur la décomposition du $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Nous allons dans un premier décrire le protocole publié par SUN. Cette synthèse est basée sur la réduction d'un sel de platine ( $\text{Pt}^{II}(\text{acac})_2$ ) par un diol (1,2-hexadécanediol) et de la décomposition à haute température du pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}^0(\text{CO})_5$ ) où le fer est à l'état métallique [5]. Cette réaction se fait dans un

---

<sup>5</sup> On définit la sursaturation  $S$  d'un soluté dans une solution comme le rapport  $S = C/C_s$ , où  $C$  est la concentration en soluté dissous dans la solution et  $C_s$  est la solubilité du soluté.

solvant apolaire et aprotique (dioctyléther), en présence de surfactants organiques<sup>6</sup> qui vont se fixer à la surface des particules empêchant ainsi leur coalescence.

Bien que la réduction de sel métallique ou la décomposition de précurseur organo-métallique soient des techniques bien maîtrisées pour la préparation de nanoparticules contenant une seule espèce métallique, elles ne sont pas facilement applicables à la synthèse de nanoparticules métalliques d'alliage binaire. En effet, la réduction et la décomposition des deux précurseurs métalliques étant des processus très différents, la formation de nucléi d'alliage binaire n'est donc pas facilitée et on obtient souvent la formation de particules métalliques pures. Ainsi, le choix du solvant, de la température de réaction, de l'agent réducteur et des surfactants sont des facteurs déterminants pour la synthèse de particules d'alliage binaire. L'acide oléique et l'amine oléique se révèlent être une bonne combinaison de surfactants pour la formation et la stabilisation des nanoparticules de FePt. En effet, l'acide oléique est utilisé depuis longtemps pour stabiliser une grande variété de colloïdes incluant des particules de fer [75]. Quant aux amines, elles sont connues pour être de bons stabilisants pour les métaux nobles tels que le platine.

D'après les travaux publiés par S. SUN [76], la composition chimique des particules de FePt peut être ajustée par le rapport des concentrations des précurseurs du fer et du platine. La température de réaction (287°C) étant supérieure à la température d'ébullition du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (103°C), celui-ci est sous forme gazeuse et seule une partie est incorporée dans les particules de FePt. Ainsi, pour obtenir des particules ayant une concentration atomique en fer de 50%, il est nécessaire d'utiliser environ 2 fois plus de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  que de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ .

La méthode décrite par SUN pour contrôler la taille des nanoparticules consiste à produire dans un premier temps des particules de 3 nm et ensuite d'ajouter une quantité supplémentaire des deux précurseurs pour obtenir des particules jusqu'à 10 nm de diamètre. Cependant, cette méthode est délicate à mettre en œuvre du fait de la forte possibilité de déclencher une nouvelle nucléation lors de l'ajout des précurseurs et donc d'augmenter la dispersion en taille.

La difficulté à obtenir de manière reproductible des particules de grandes tailles ont conduit plusieurs équipes à modifier le protocole proposé par SUN. Ainsi, des particules de FePt entre 3 et 8 nm de diamètre ont été obtenues par SHEVCHENKO *et al.* en modifiant la quantité et la nature des ligands, ainsi que la température d'injection du précurseur de fer [69].

Enfin, CHEN *et al.* suggèrent que l'ajout d'un agent réducteur (1,2-hexadécane-1,2-diol) est responsable de la formation de particules de faible taille ( $\approx 4$  nm) car il implique une phase de nucléation et de croissance trop rapide. En le supprimant, ils supposent que la vitesse de nucléation sera réduite, permettant ainsi d'accéder à des tailles de particules plus importantes [77]. La taille des particules est alors contrôlée par la quantité de surfactants par rapport au  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et par les conditions de chauffage. Par exemple, un rapport surfactants/ $\text{Pt}(\text{acac})_2$  fixé à 8 et une vitesse de montée en température de 5°C/min donnera des particules de FePt de 9 nm de diamètre.

---

<sup>6</sup> Molécules présentant une longue chaîne carbonée (partie hydrophobe) et une partie hydrophile, également appelées ligands ou stabilisants.

### Synthèses par réduction d'un sel de fer

Les inconvénients de l'utilisation du pentacarbonyle de fer sont multiples : il est volatile, hautement toxique et doit impérativement être manipulé en atmosphère inerte. Toutes ces raisons ont progressivement amené à rechercher d'autres précurseurs et plus particulièrement des sels de fer.

Un des protocoles utilisant un précurseur du fer ionique est celui proposé en 2003 par SUN *et al* [78]. Dans ce protocole de synthèse, le choix du sel de fer c'est porté sur le  $\text{FeCl}_2$ . SUN *et al.* supposent que celui-ci forme un complexe intermédiaire avec le  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  qui facilite la formation de nanoparticules dans les conditions de cette synthèse. Cependant, les diols tels que le 1,2-hexadécane-1,2-diol n'étant pas des réducteurs assez forts pour réduire les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (le fer est très électropositif), un borohydrure ( $\text{LiBH}_4$ ) - une classe d'agents réducteurs bien connue dans la production de particules à partir de sels métalliques - a été utilisé. L'avantage d'utiliser le couple - sel ionique de fer et réducteur fort - est que la composition chimique des nanoparticules correspond exactement au rapport molaire initial des deux précurseurs (tous les précurseurs de Fe et Pt sont impliqués dans la formation des particules de FePt). Cependant, quelles soient les conditions de la réaction de ce protocole (température, temps de reflux, quantité de surfactants), SUN *et al.* observent que les nanoparticules de FePt obtenues ont toujours un diamètre de 4 nm.

Il a été montré que les ions  $\text{Pt}^{2+}$  peuvent induire et accélérer la réduction d'autres cations métalliques présents dans la même solution [79]. L'utilisation de réducteur fort n'est donc pas, à priori, obligatoire pour réduire un sel de fer. Ainsi, des nanoparticules de FePt ont été obtenues par la co-réduction d'un sel de fer ( $\text{Fe}(\text{acac})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) et du  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  par un réducteur faible, le 1,2-hexadécane-1,2-diol, en présence d'acide et d'amine oléique [80, 81, 82]. La composition chimique des particules est déterminée par le rapport molaire des deux précurseurs. Cependant, selon que l'on utilise le  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  ou le  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , un même rapport molaire entre les précurseurs du fer et du platine donne des compositions différentes. Ainsi, pour obtenir des particules stœchiométriques ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), il faut utiliser les rapports molaires suivants :  $\text{Fe}(\text{acac})_2/\text{Pt}(\text{acac})_2 = 1$  et  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Pt}(\text{acac})_2 = 2$ . Le degré d'oxydation plus élevé du fer dans le sel  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  pourrait expliquer la plus grande difficulté au fer de s'incorporer dans les particules. Enfin, ces différentes synthèses produisent des particules de FePt dont la taille moyenne est relativement faible : de 2 à 3 nm.

En conclusion, l'utilisation d'un sel de fer permet, dans la plupart des cas, de mieux contrôler la quantité de fer qui est incorporée dans les particules de FePt. Cependant, il est difficile d'obtenir des particules ayant une taille moyenne supérieure à 4 nm.

### Synthèses permettant un meilleur contrôle de la composition chimique des particules

Des études menées par YU *et al.* ont montré que l'utilisation du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  comme précurseur pour le fer produisait des particules de FePt avec une importante dispersion - d'une particule à l'autre - de la composition chimique. Ainsi, seulement

29% des particules de FePt synthétisées par le protocole de SUN [5] ont une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60% [83]. La phase  $L1_0$  étant obtenue seulement pour cette gamme de composition, un contrôle plus précis de celle-ci est donc requis.

SAITA *et al.* ont montré que l'utilisation de l'éthoxyde de fer ( $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ ) permet un meilleur contrôle de la composition chimique des particules de FePt puisque environ 70% d'entre elles ont une composition adéquate pour former la phase  $L1_0$  [84]. La raison invoquée pour expliquer ce meilleur contrôle de la composition est une synchronisation entre la décomposition du  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  et de la réduction du  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ .

De même, l'utilisation du réactif de COLLMAN,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , comme agent réducteur du  $\text{Pt}^{+2}$  permet de mieux contrôler la composition chimique des particules [85]. En effet, la réaction mise en jeu peut s'écrire formellement comme «  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-} + \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{FePt} + 4 \text{CO}$  » ce qui assure, a priori, une stœchiométrie 1 pour 1 des particules de FePt. Ces auteurs ont montré que 83% des particules produites avec ce protocole ont une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60%.

## Conclusion

Le tableau 2.2 rassemble quelques éléments des différentes synthèses décrites précédemment. Il est important de remarquer la multitude de synthèses différentes permettant d'obtenir des nanoparticules de FePt. Cela montre bien qu'aucun protocole de synthèse donnant entière satisfaction n'a été trouvé jusque là. De plus, les processus de nucléation et de croissance sont encore mal compris, de même que le rôle exact joué par certains réactifs, tels que l'hexadécanediol dans le protocole de Sun *et al.* [5]. Tout cela fait de la synthèse chimique de nanoparticules de FePt un processus beaucoup plus complexe que celui intervenant dans la synthèse d'autres systèmes binaires tel que le  $\text{CoPt}_3$  [69].

### 2.4.3 Voies explorées vers l'obtention de nanoparticules de fortes anisotropies magnétiques

Tous les protocoles de synthèse précédemment cités produisent des nanoparticules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée. L'obtention de la phase  $L1_0$  nécessite alors un recuit à haute température ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ) qui entraîne la coalescence des particules suite à la décomposition des ligands présents à leur surface. Tous les avantages liés à la synthèse chimique (auto-organisation et monodispersité) sont alors perdus lors du recuit. Devant ce problème, de nombreuses alternatives ont été proposées :

- obtention de la phase  $L1_0$  directement pendant la synthèse chimique ;
- diminution de la température de transition vers la phase  $L1_0$  en dopant les particules de FePt avec un autre élément (Ag, Cu, Au, Sb,...) ;
- séparation « physique » des particules par encapsulation (coquille d'oxyde de fer ou de silice, recuit dans une matrice de sel) ;
- irradiation par des ions légers.

TAB. 2.2 – *Différents protocoles de synthèse permettant d'obtenir des particules de FePt.*

Précurseurs	Solvant	Agent réducteur	Ligands	Commentaire	Référence
Fe(CO) <sub>5</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	dioctyléthér	1,2-hexa-décanediol	acide oléique      amine oléique	taille de 3 à 10 nm <sup>a</sup>	[5]
Fe(CO) <sub>5</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	diphényléther	1,2-hexa-décanediol	ACA <sup>b</sup> DDA <sup>c</sup> , HDA, ODA	taille de 3 à 8 nm <sup>d</sup>	[69]
Fe(CO) <sub>5</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	dibenzyléthér		acide oléique      amine oléique	taille de 3 à 9 nm <sup>e</sup>	[77]
Fe(acac) <sub>3</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	dioctyléthér	1,2-hexa-décanediol	acide oléique      amine oléique	taille de 2 à 3 nm <sup>f</sup>	[80, 81]
Fe(acac) <sub>2</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	dioctyléthér	1,2-hexa-décanediol	acide oléique      amine oléique	taille de 3 nm <sup>d</sup>	[82]
FeCl <sub>2</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	diphényléther	1,2-hexa-décanediol + LiBEt <sub>3</sub> H	acide oléique      amine oléique	taille de 4 nm <sup>g</sup>	[78]
Fe(OEt <sub>3</sub> )      Pt(acac) <sub>2</sub>	dioctyléthér		acide oléique      amine oléique	taille de 2 à 7 nm <sup>h</sup> , meilleur contrôle de la composition	[84]
Na <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> Pt(acac) <sub>2</sub>	dioctyléthér		acide oléique      amine oléique	taille de 2.2 à 3.3 nm <sup>f</sup> , meilleur contrôle de la composition	[85]

<sup>a</sup> par ajout successif de précurseurs<sup>b</sup> acide 1-adamantanecarboxylique<sup>c</sup> DDA = dodécylamine, HDA = hexadécylamine, ODA = octadécylamine<sup>d</sup> contrôlé par la nature de l'amine utilisée (DDA, ODA, HDA) et les conditions de chauffage<sup>e</sup> contrôlé par le rapport [stabilisants]/[Pt(acac)<sub>2</sub>] et les conditions de chauffage<sup>f</sup> paramètre contrôlant la taille, et possibilité de l'ajuster, non communiqués<sup>g</sup> indépendante des paramètres expérimentaux<sup>h</sup> contrôlé par la quantité de surfactants

Nous allons maintenant présenter ces différentes méthodes.

### Synthèses chimiques à très haute température ( $>300^\circ\text{C}$ )

La meilleure solution afin d'éviter la coalescence des particules de FePt est de ne pas avoir à les recuire, donc de synthétiser des particules directement dans la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ .

C'est dans cette optique que JEYADEVAN *et al.* ont étudié la synthèse de nanoparticules de FePt dans des solvants à haut point d'ébullition. Ils ont ainsi montré que l'utilisation du tétra éthylène glycol (TEG) comme solvant, ligand et agent réducteur du  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  et  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  permet, dans des conditions bien particulières, de synthétiser des particules de FePt partiellement ordonnées chimiquement [79].

Cependant, le principal inconvénient de cette synthèse est la grande dispersion en taille des particules ainsi que leur forte agrégation. Pour remédier à ce dernier problème, SATO *et al.* ont effectué un transfert de phase du TEG vers l'hexane [86, 87] par ajout d'acide et amine oléique permettant ainsi d'éviter leur agrégation. Ils ont cependant remarqué que les particules ainsi dispersées avaient une concentration en fer très inférieure ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) à celle des particules avant le transfert de phase ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ). Les hypothèses avancées par SATO *et al.* pour expliquer ce surprenant résultat sont soit une dispersion sélective des particules riches en platine soit une dissolution du fer par l'acide oléique. La composition des particules dispersées avec l'acide et l'amine oléique étant trop éloignée de la stœchiométrie, elles ne peuvent pas former la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  et ont donc un intérêt limité pour les applications dans le domaine des média magnétiques.

De même, NGUYEN *et al.* ont montré que l'utilisation d'hydrocarbure à haut point d'ébullition, tel que le tétracosane (point d'ébullition de  $389^\circ\text{C}$ ), avec comme précurseurs, le  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et le  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , et seulement de l'amine oléique comme ligand, permet de synthétiser des particules de FePt (6 à 7 nm) directement dans la phase  $L1_0$  [85, 88]. Cependant, ces nanoparticules sont très agglomérées et ont une distribution en taille relativement large (dispersion de 26%).

Des particules de FePt et FePtAu dans la phase  $L1_0$  ont également été synthétisées dans la paraffine (point d'ébullition de  $400^\circ\text{C}$ ) [89]. Selon, la nature des surfactants utilisés, ils obtiennent soit des particules sphériques de 9 nm soit des nanostructures où les particules sont inter-connectées. Là aussi, les particules sont fortement agrégées.

Pour finir, KANG *et al.* ont synthétisé des particules de FePt partiellement ordonnée en utilisant comme solvant l'hexadecylamine (point d'ébullition de  $330^\circ\text{C}$ ) et le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  comme précurseur de fer [90]. Ces particules sont, encore une fois, fortement agglomérées mais un échange de ligand, le polyvinylchloride, permet de mieux les disperser. Cependant, la distribution en taille de ces particules reste très importante.

En conclusion, la synthèse de nanoparticules de FePt partiellement ordonnée est rendue possible par l'utilisation de différents solvants à haut point d'ébullition (tableau 2.3). Malheureusement, ces nanoparticules présentent une forte dispersion en taille et ne s'auto-organisent pas du fait de leur forte agrégation.

TAB. 2.3 – *Différents protocoles permettant d'obtenir des particules de FePt partiellement ordonnées chimiquement. Toutes ces synthèses produisent cependant des particules fortement agrégées avec une dispersion en taille relativement importante.*

Précurseur		Solvant	Ligands	Référence
Fe	Pt	(Point d'ébullition °C)		
Fe(acac) <sub>2</sub>	Pt(acac) <sub>2</sub>	TEG (300°C)		[79]
Na <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub>	Pt(acac) <sub>2</sub>	tétracosane (389°C)	amine oléique	[85, 88]
Fe(acac) <sub>3</sub>	Pt(acac) <sub>2</sub>	paraffine (390°C)	PVP, pluronic	[89]
Fe(CO) <sub>5</sub>	Pt(acac) <sub>2</sub>	HDA (360°C)	ACA	[90]

### Alliage ternaire (FePt)<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub> (M = Au, Ag, Pb ...)

Des recuits à haute température (500°C) sont nécessaires pour convertir les particules de FePt de la phase chimiquement désordonnée vers la phase ordonnée  $L1_0$ . La coalescence des particules lors de ces recuits étant liée à la décomposition des ligands (qui a lieu vers 350°C), de nombreuses équipes ont tenté d'abaisser la température de mise en ordre chimique des particules de FePt. La méthode utilisée consiste à les doper avec un autre élément chimique.

Le dopage de nanoparticules de FePt à l'aide d'un élément chimique de faible énergie de surface (Ag, Au, ...) permet de réduire la température de mise en ordre chimique car ces éléments ont tendance à ségréger en surface. En effet, leur faible énergie de surface et leur faible miscibilité dans l'alliage FePt, font que ces éléments, initialement confinés dans l'alliage FePt lors de la synthèse, migrent rapidement vers la surface des particules lors d'un recuit à faible température. Le nombre important de lacunes ainsi créé dans le réseau cristallin facilite la diffusion atomique des atomes de Fe et de Pt et augmente ainsi la cinétique de mise en ordre chimique.

Ainsi, HARELL *et al.* ont montré que l'ajout d'argent ou d'or dans les particules de FePt permet de baisser la température de mise en ordre chimique de 100 à 150°C [91]. Cependant, si le dopage des particules de FePt par l'or ou l'argent facilite l'obtention de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  à basse température, il augmente de façon significative la coalescence des particules : la taille moyenne des cristallites passe de 3.5 nm à 6.5 nm après un recuit à 350°C pour les particules de FePt dopées Au [92]. Cet effet est cependant moins prononcé pour les particules de FePt dopées Ag qui ne montrent qu'une légère coalescence après un recuit à 400°C [93, 94].

De même, l'ajout d'antimoine dans les nanoparticules de FePt permet de diminuer la température de transition vers la phase  $L1_0$  [95]. De plus, les nanoparticules de FePt contenant 23% d'antimoine sont partiellement ordonnées après synthèse et possèdent un champ coercitif de 1200 Oe à température ambiante. L'ordre chimique et le champ coercitif peuvent être améliorés en réalisant un recuit mais cela induit une importante coalescence des particules. En effet, la taille moyenne des particules passe alors de 5.6 nm à 11.6 nm après un recuit à 400°C.

En conclusion, l'ajout d'un troisième élément dans les particules de FePt permet de diminuer significativement la température de mise en ordre chimique (de 100

TAB. 2.4 – *Différents protocoles permettant de synthétiser des particules de FePt dopées. Si la température de mise en ordre chimique est abaissée, la température à laquelle a lieu la coalescence des particules est également abaissée.*

Type de dopage	Température début mise en ordre	Température coalescence	Référence
FePtAu	300°C	350°C	[92]
FePtAg	300°C	400°C	[93, 94]
FePtSb	300°C <sup>a</sup>	350°C	[95]

<sup>a</sup> Les particules sont partiellement ordonnées après synthèse. Le paramètre d'ordre obtenu après un recuit à 300°C est de 0.86

à 250°C plus faible que pour les particules de FePt) (table 2.4). Cependant, les phénomènes de coalescence sont également plus important et apparaissent dès un recuit à 350°C. Cette alternative n'est donc pas très satisfaisante. De plus, la maîtrise de la synthèse de nanoparticules d'alliage ternaire n'est pas aisée.

### Encapsulation dans une matrice

La coalescence des particules dépend fortement de la cinétique des mécanismes de diffusion entre les particules et de leur état de surface. Une stratégie pour empêcher la diffusion inter-particule est de les recouvrir avec un matériau stable à haute température qui fera office de barrière à la diffusion (tableau 2.5).

Le premier type de matrice étudiée fut l'oxyde de fer car sa synthèse sous forme de coquille autour des particules de FePt est simple à réaliser. En effet, LIU *et al.* ont pu former une coquille de 2 nm d'épaisseur autour des particules de FePt en les chauffant à haute température (295°C) dans une solution de diphenyl éther contenant le précurseur de fer  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  [96]. Cette coquille d'oxyde de fer permet d'obtenir des particules de FePt partiellement ordonnées après un recuit à 550°C pendant 30 min sans coalescence significative. Cependant, un recuit à 600°C, nécessaire pour améliorer l'ordre chimique des particules, conduit à la destruction de cette coquille d'oxyde de fer et donc à la coalescence des particules de FePt. Un matériau plus stable à haute température est donc nécessaire.

De meilleurs résultats ont été obtenus par YAMAMOTO *et al.* en utilisant une coquille de silice pour prévenir la coalescence des particules de FePt lors de recuit à haute température [97]. En effet, la coquille de silice reste stable jusqu'à une température 900°C ce qui permet d'obtenir des particules de FePt avec un degré d'ordre chimique élevé sans coalescence. De plus, cette coquille de silice peut être dissoute à l'aide d'une solution aqueuse contenant du NaOH, du chloroforme et du HTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) [98].

Une autre méthode, plus simple à mettre en œuvre, consiste à recuire les particules dans une matrice de sel soluble dans l'eau et de point de fusion élevé. ELKINS *et al.* ont montré que le NaCl donne les meilleurs résultats grâce à sa grande stabilité aux hautes températures et sa forte solubilité dans l'eau [6]. La poudre de NaCl, sous



TAB. 2.5 – Différentes méthodes pour prévenir la coalescence des particules lors d'un recuit à haute température par encapsulation des particules dans une matrice stable à haute température.

encapsulation	stabilité de la coquille	référence
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	600°C	[96]
$\text{SiO}_2$	900°C	[97]
$\text{NaCl}$	700°C	[6]

forme de cristaux d'environ 20  $\mu\text{m}$ , est mélangée aux particules de FePt. L'ensemble est recuit à 700°C pendant 2 à 4 h sous atmosphère réductrice afin d'obtenir des particules de FePt dans la phase  $L1_0$ . Un rapport massique NaCl/FePt élevé (supérieur à 20 : 1) est nécessaire afin d'éviter toute coalescence des particules lors des recuits [99]. L'avantage d'utiliser du NaCl est la facilité à le séparer des particules de FePt  $L1_0$  en le dissolvant dans l'eau.

En conclusion, les deux dernières méthodes d'encapsulation (coquille de  $\text{SiO}_2$  et matrice de NaCl) sont actuellement les seules qui permettent d'obtenir des nanoparticules de FePt avec un ordre chimique très élevé sans coalescence. De plus, les particules de FePt  $L1_0$ , obtenues par ces 2 méthodes, peuvent être redispersées dans un solvant après recuit et former des réseaux de particules auto-organisés lors de leur dépôt sur un substrat.

### Irradiation par des ions légers

Cette technique a d'abord été appliquée sur des couches minces de FePt et FePd, où elle a donné des résultats très prometteurs. En effet, BERNAS *et al.* ont montré que l'irradiation de couches minces de FePt par des ions  $\text{He}^+$  de faibles énergies (30 à 130 keV) et à une température modérée (350°C) permet d'en améliorer l'ordre chimique [100]. Pour plus de détail sur les modifications induites par l'irradiation sur les propriétés magnétiques, le lecteur pourra se reporter à l'article de revue de FASSBENDER *et al.* [101].

MATSUMURA *et al.* ont essayé de reproduire ces résultats pour des particules de FePt obtenues par « sputtering » et dispersées dans une matrice amorphe d'alumine [102]. Leurs résultats montrent cependant que l'irradiation de nanoparticules de FePt à 300°C avec des ions  $\text{He}^+$  de 100 keV n'induit pas d'ordre chimique, contrairement aux films minces de FePt. Il suppose que le désordre induit lors de l'impact des ions  $\text{He}^+$  reste supérieur à l'ordre induit par le mouvement des lacunes.

LAI *et al.* sont parvenus à mettre en ordre chimiquement des particules de FePt, déposées par « sputtering », par irradiation avec des ions  $\text{He}^+$  de haute énergie (2 MeV) [103]. L'énergie élevée des ions incidents induit un grand nombre de défauts structuraux et transfère une énergie cinétique non négligeable aux atomes de Fe et de Pt. De plus, les fortes températures (de 230°C à 600°C) obtenues par l'utilisation de forte densité de courant du faisceau d'ions  $\text{He}^+$  (de 1 à 6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) augmente considérablement la mobilité des lacunes créées par l'irradiation. Il en résulte la

mise en ordre chimique des particules de FePt.

Récemment, WIEDWALD *et al.* ont montré que l'irradiation de nanoparticules de FePt, synthétisées par voie micellaire, par des ions  $\text{He}^+$  permet de baisser la température de transition vers la phase  $L1_0$  de  $100^\circ\text{C}$  lors de recuit post-irradiation [104]. Après l'irradiation, qui est réalisée à température ambiante avec des ions  $\text{He}^+$  de 350 keV et une fluence de  $10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ , les échantillons sont recuits sous vide pendant 30 min à des températures allant de  $300^\circ\text{C}$  à  $770^\circ\text{C}$ . L'apparition d'un cycle d'hystérésis ouvert à température ambiante se produit après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pour les particules irradiées alors qu'une température de  $700^\circ\text{C}$  est nécessaire pour les particules non irradiées. Même si la température de transition est encore assez élevée ( $600^\circ\text{C}$ ), ces résultats sont encourageants et une optimisation des conditions d'irradiation permettrait de diminuer davantage la température de transition vers la phase  $L1_0$ .

Pour finir, citons les travaux de SEETALA *et al.* concernant l'irradiation de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique [105]. L'irradiation est réalisée avec des ions  $\text{Al}^+$  de 300 keV et une fluence de  $10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$ . Le taux de production de lacunes par ces ions lourds de haute énergie étant très élevé, de l'ordre de 5 lacunes/ion/nm, il est nécessaire de contrôler la mobilité des lacunes afin d'empêcher leur rassemblement en amas (bulle). Pour cela, l'échantillon est maintenu à une température de  $43^\circ\text{C}$  pendant l'irradiation. Un recuit post-irradiation réalisé à une température de  $220^\circ\text{C}$  permet d'obtenir une augmentation significative de l'ordre chimique des particules de FePt irradiées. Cependant, le nombre élevé de lacunes produit par les ions  $\text{Al}^+$  conduit, après un recuit à  $300^\circ\text{C}$ , à la formation d'amas de lacunes qui font chuter le champ coercitif des particules de FePt<sup>7</sup>.

En conclusion, aucune équipe n'est parvenue, à l'heure actuelle, à reproduire les résultats de BERNAS *et al.* pour des nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique, c.-à-d. obtenir la phase  $L1_0$  par irradiation avec des ions légers de faibles énergies (30 à 130 keV) et à température modérée ( $350^\circ\text{C}$ ).

#### 2.4.4 Conclusion

Le papier initial de Sun [5] a conduit la communauté scientifique à fortement s'intéresser aux nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique. Cependant, la méthode de synthèse proposée par Sun ne permet pas d'obtenir un contrôle précis à la fois de la taille et de la composition chimique des nanoparticules de FePt. De ce fait, ce protocole de synthèse ne remplit pas l'ensemble des critères requis pour les applications visées (média à ultra haute densité de stockage) :

- contrôle suffisamment précis de la composition chimique des particules ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ) ;
- pouvoir varier la taille des nanoparticules entre 3 et 8 nm, afin de permettre l'évolution future de la technologie ;
- une distribution en taille étroite (de l'ordre de 5%) requise pour une bonne auto-organisation des particules ;
- une bonne solubilité des particules en solution permettant leur auto-organisation lors de dépôt sur divers substrat ;

---

<sup>7</sup> Le champ coercitif augmente de nouveau lorsque la température de recuit est plus élevée.

- donner des particules (partiellement) ordonnées sans coalescence.

De nombreuses équipes ont donc proposé de nouveaux protocoles de synthèse et de nouvelles voies afin d'obtenir la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  sans coalescence avec, comme nous l'avons vu précédemment, plus ou moins de succès.

Dans cette thèse, nous avons étudié quelque uns des protocoles décrits précédemment afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de formation des nanoparticules de FePt par voie chimique. Cela nous permettra ainsi de mieux contrôler leurs propriétés physiques.

# Chapitre 3

## Techniques expérimentales

Dans cette étude, de nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Dans un premier temps, nous décrirons le dispositif expérimental permettant de synthétiser par voie chimique les nanoparticules de FePt puis les différents protocoles de synthèse que nous avons étudiés. Ensuite, les techniques de caractérisation structurale et magnétique que nous avons utilisées seront présentées ainsi que les procédures pour traiter et exploiter les données. Les techniques de caractérisation ne sont pas toutes détaillées, certaines étant aujourd’hui trop répandues pour justifier des rappels dans ce manuscrit. Nous nous attarderons seulement sur celles permettant une compréhension approfondie des propriétés physiques des nanoparticules de FePt telle que la microscopie électronique en transmission, la diffraction de rayons X et la magnétométrie SQUID. Pour les autres techniques de caractérisation, seuls la nature des appareils utilisés et les paramètres de mesures seront notifiés au moment de la présentation des résultats.

Ce chapitre a été conçu pour répondre aux questions éventuelles du lecteur sur les méthodes mises en œuvre, et pour fournir une description détaillée de certains protocoles expérimentaux. Certains éléments se retrouvent de fait (brièvement) dans d’autres chapitres de la thèse. Le lecteur familier avec l’une des techniques et ne recherchant pas une description précise d’un choix de méthode de mise en œuvre, pourra donc en éviter sans dommage la lecture.

### 3.1 Dispositif expérimental pour la synthèse chimique de nanoparticules de FePt

#### 3.1.1 Montage expérimental

La synthèse des nanoparticules de FePt utilise un montage similaire à celui utilisé en chimie organique : le montage de chauffage à reflux. Celui-ci est constitué d’un ballon chauffé à l’aide d’un chauffe-ballon et connecté à un réfrigérant afin de permettre une réaction chimique sans perte de réactifs ou de produits. En effet, du fait de l’augmentation de température dans le ballon, certaines espèces chimiques s’évaporent. Au contact des parois du réfrigérant en permanence refroidi par de

l'eau, les gaz se condensent pour retomber dans le milieu réactionnel.

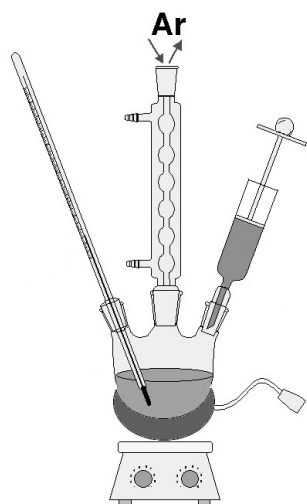


FIG. 3.1 – Schéma du montage expérimental utilisé pour synthétiser les nanoparticules de FePt.

Une sonde de température (sonde Pt100) reliée à un régulateur EUROTHERM permet de contrôler précisément la température du milieu réactionnel. Un barreau aimanté agite constamment le milieu réactionnel afin d'homogénéiser la température dans l'ensemble du ballon. Afin d'éviter une dégradation des réactifs et produits par oxydation ou hydrolyse, toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte (Argon). Pour cela, le stockage des réactifs sensibles à l'air, préalable à la synthèse, ainsi que la préparation de la synthèse elle-même, se font en boîte à gants. De plus, l'ensemble du montage est mis sous vide à l'aide d'une rampe à vide puis purgé à l'argon afin d'éliminer toute trace d'oxygène et d'eau avant le début de la synthèse. Le montage expérimental est représenté schématiquement dans la figure 3.1.

### 3.1.2 Protocoles de synthèse de nanoparticules de FePt

Nous allons maintenant présenter les différents protocoles de synthèse de nanoparticules que nous avons étudié. Les résultats concernant les propriétés physiques des nanoparticules synthétisées sont présentés dans les chapitres §4 et §5. Afin de mieux distinguer les différents protocoles étudiés dans ce manuscrit, chacun d'eux est désigné par l'état d'oxydation des précurseurs du fer et du platine et le nom du solvant utilisé, ainsi qu'une lettre.

La plupart des protocoles de synthèses décrits sont basés sur ceux publiés par différentes équipes. Cependant, nous avons développé un des protocoles décrits (protocole D : utilisation du pentadécanenitrile comme surfactant pour le platine) afin d'améliorer les propriétés physiques des nanoparticules de FePt.

#### Protocole A $Fe^0$ $Pt^2$ + dioctylether

Ce premier type de synthèse est basé sur le protocole publié par S. Sun et son équipe en 2000 [5]. Cette synthèse est basée sur la décomposition à haute température d'un composé organométallique, le pentacarbonyle de fer  $Fe(CO)_5$ , et la réduction d'un sel de platine, l'acétylacétonate de platine  $Pt(acac)_2$ , par un diol, le 1,2-hexadecanediol. Cette réaction a lieu dans un solvant organique aprotique et apolaire, le dioctylether, en présence de stabilisants (l'acide et l'amine oléique). Le tableau suivant indique les quantités typiques utilisées pour synthétiser des nanoparticules de FePt d'une taille d'environ 3.5 nm de diamètre.

Réactifs	mmol	masse (mg)	volume (ml)
Fe(CO) <sub>5</sub>	1		0.13
Pt(acac) <sub>2</sub>	0.5	197	
1,2-hexadécane-1,2-diol	1.5	390	
acide oléique	0.5	141	0.16
amine oléique	0.5	134	0.17
dioctyléther			20

- Dans un ballon de 100 ml tricol, équipé d'un condenseur et d'une sonde de température, le dioctyléther (15 ml), le Pt(acac)<sub>2</sub> (197 mg, 0.5 mmol) et l'hexadécane-1,2-diol (390 mg, 1.5 mmol) sont mélangés et chauffés sous agitation et flux d'argon à 100°C jusqu'à formation d'une solution jaune.
- L'acide oléique (0.16 ml, 0.5 mmol), l'amine oléique (0.17 ml, 0.5 mmol) et le Fe(CO)<sub>5</sub> (0.13 ml, 1 mmol) mélangés dans le dioctyléther (5 ml) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à reflux (295°C) pendant 30 min. La solution devient progressivement noire.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 40 ml d'éthanol (c'est le changement de polarité du solvant qui entraîne la floculation des particules) et séparées par centrifugation.
- Le précipité noir obtenu est redispersé dans un solvant apolaire (hexane, toluène,...) en présence d'acide et d'amine oléique (0.05 ml de chaque).

### Protocole B $Fe^0$ $Pt^{2+}$ *dibenzylether*

Cette synthèse est basée sur le protocole publié par CHEN et son équipe en 2004 [77]. L'utilisation du dibenzylether comme solvant, de l'acide/amine oléique comme stabilisants (en fort excès) et du Fe(CO)<sub>5</sub>, Pt(acac)<sub>2</sub> comme précurseurs métalliques permet d'obtenir des nanoparticules de FePt de 6 à 9 nm. La valeur du palier et de la rampe de température permet de modifier la taille des particules. Le protocole décrit ci-dessous permet de synthétiser des particules de 7 nm.

Réactifs	mmol	masse (mg)	volume (ml)
Fe(CO) <sub>5</sub>	1.5	294	
Pt(acac) <sub>2</sub>	0.75	296	
acide oléique	6	1695	1.90
amine oléique	6	1605	1.97
dibenzylether			15

- Dans un ballon de 100 ml tricol, équipé d'un condenseur et d'une sonde de température, le Pt(acac)<sub>2</sub> (204 mg, 0.52 mmol) est ajouté au dibenzylether (25 ml), puis chauffé sous agitation et flux d'argon à 100°C jusqu'à formation d'une solution jaune.
- L'acide oléique (1.90 ml, 6 mmol), l'amine oléique (1.97 ml, 6 mmol) et le Fe(CO)<sub>5</sub> (294 mg, 1.5 mmol) sont alors ajoutés avec une seringue.
- La solution est ensuite chauffée à une température de 240°C avec une rampe de 5°C/min.

- La température est maintenue à 240°C pendant 1h, puis augmentée à 280°C avec une rampe de 5°C/min. Pendant ce reflux, un liquide incolore est distillé, qui s'avère être composé de benzaldéhyde et de toluène.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les étapes de purification sont identiques à celles décrites dans le protocole de la synthèse  $Fe^0 Pt^2 + dioctylether$ .

### Protocole C $Fe^{2-} Pt^{2+} dioctylether$

Cette synthèse, qui est basée sur l'étude publiée en 2006 par NGUYEN *et al.*[85], utilise le réactif de COLLMAN comme précurseur de fer. Ce dernier sert également d'agent réducteur pour les ions  $Pt^{2+}$ . D'après les résultats de HOWARD *et al.*, l'utilisation de ce précurseur permet un meilleur contrôle de la composition chimique des particules [88]. Le réactif de COLLMAN étant sous forme de poudre, celui-ci est introduit dans le ballon en même temps que le  $Pt(acac)_2$ .

Réactifs	mmol	masse (mg)	volume (ml)
$Na_2Fe(CO)_4$	0.5	173	
$Pt(acac)_2$	0.5	197	
acide oléique	2	565	0.63
amine oléique	2	535	0.66
dioctylether			20

- Dans un ballon de 100 ml tricol, équipé d'un condenseur et d'une sonde de température, le dioctyléther (20 ml), le  $Pt(acac)_2$  (197 mg, 0.5 mmol), le  $Na_2Fe(CO)_4$  (173 mg, 0.5 mmol), l'acide oléique (565 mg, 2 mmol) et l'amine oléique (535 mg, 2 mmol) sont mélangés et chauffés sous agitation et flux d'argon à 100°C afin de bien dissoudre les différents réactifs.
- La solution est ensuite chauffée à reflux (295°C) pendant 30 min. La solution devient progressivement noire.
- La solution est refroidie à la température ambiante.
- Les étapes de purification sont identiques à celles décrites dans le protocole de la synthèse  $Fe^0 Pt^2 + dioctylether$ .

Notre protocole diffère de celui de NGUYEN car dans ce dernier, la solution contenant tous les réactifs reste dans un bain d'ultra-son pendant 1 h à la température de 70°C avant d'être chauffée jusqu'à la température d'ébullition du solvant. Comme nous voulions étudier l'influence de la nature du précurseur sur la structure des particules de FePt, nous avons choisi de ne pas suivre le protocole proposé par NGUYEN *et al.* mais de reprendre le protocole A  $Fe^0 Pt^{2+} dioctylether$  en changeant la nature du précurseur de fer.

### Protocole D $Fe^0 Pt^{2+} dioctylether nitrile$

L'étude des propriétés physiques des nanoparticules de FePt synthétisées à l'aide des protocoles décrits précédemment montre que la grande différence entre les cinétiques de réaction du Pt et du Fe implique la formation d'une structure hétérogène - cœur riche en Pt et surface riche en fer - (voir §4.6). Nous avons donc développé cette

synthèse dans le but de ralentir la nucléation du platine et ainsi obtenir des particules de FePt de taille moyenne plus importante et de composition plus homogène. Pour cela, nous avons repris la synthèse de SUN en remplaçant l'amine oléique par le pentadécanenitrile car la fonction nitrile a plus d'affinité avec le Pt que la fonction amine [106], ce qui permet de réduire la réactivité du Pt. Les résultats obtenus sont présentés dans chapitre §5.1.

Réactifs	mmol	masse (mg)	volume (ml)
Fe(CO) <sub>5</sub>	1		0.13
Pt(acac) <sub>2</sub>	0.5	197	
1,2-hexadécandiol	1.5	390	
acide oléique	0.5	141	0.16
pentadécanenitrile	0.5	112	
dioctyléther			20

Pour le protocole détaillé, se reporter au protocole A  $Fe^0$   $Pt^{2+}$  + *dioctylether* en remplaçant l'amine oléique par le pentadécanenitrile.

### Protocole E $Fe^{2+}$ $Pt^{2+}$ TEG

Cette synthèse repose sur le procédé polyol, où le solvant (Tetra Ethylène Glycol) sert à la fois de solvant, de ligand, ainsi que de réducteur pour les ions  $Pt^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  [107]. En utilisant la valeur adéquate pour le rapport [TEG]/[précurseurs], JEYADEVAN *et al.* ont synthétisé des particules de FePt partiellement ordonnée [79]. Cependant, la valeur de ce rapport n'étant indiqué dans aucune de leurs publications, nous n'avons pu reproduire leurs résultats, et seule la phase désordonnée a été obtenue.

De plus, le principal inconvénient de cette synthèse est la grande dispersion en taille des particules ainsi que leur forte agrégation. Pour tenter d'améliorer la stabilité des particules en solution, nous avons ajouté des stabilisants lors de la synthèse, tel que l'octaéthylène glycol monododecylether (C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>), l'acide oléique, l'amine oléique ou le pentadécanenitrile. Cependant, aucune de ces tentatives n'a donné de résultat vraiment probant.

Malgré les nombreux inconvénients de ce protocole, nous avons choisi de présenter dans ce manuscrit les résultats concernant celui-ci, car ils mettent bien en évidence le rôle important joué par les ligands dans la structure des particules.

Réactifs	mmol	masse (mg)	volume (ml)
Fe(acac) <sub>2</sub>	0.53	134	
Pt(acac) <sub>2</sub>	0.53	207	
C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	1.07	576	
TEG			25

- Dans un ballon de 100 ml tricol, équipé d'un condenseur et d'une sonde de température, le TEG (25 ml), le Pt(acac)<sub>2</sub> (207 mg, 0.53 mmol), le Fe(acac)<sub>2</sub> (134 mg, 0.53 mmol), et le C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> (576 mg, 1.07 mmol) sont mélangés sous agitation et flux d'argon.



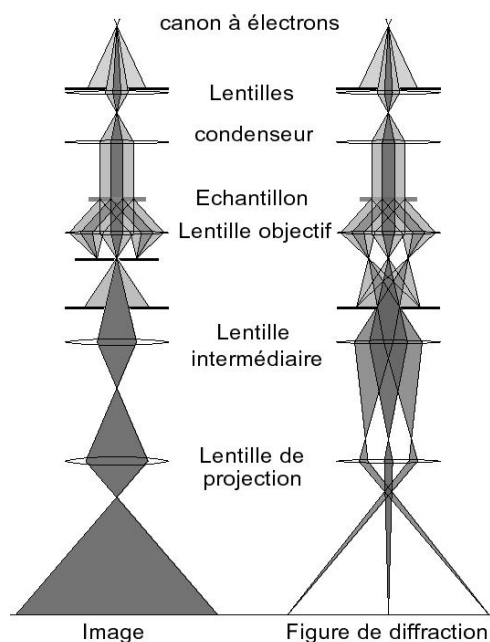


FIG. 3.2 – *Principe de fonctionnement du microscope électronique en transmission. Le schéma de gauche illustre le fonctionnement en mode image, celui de droite le fonctionnement en mode diffraction.*

- La solution est ensuite plongée dans un bain de sel à 330°C. Après une phase de reflux d'une durée de 4h20, la solution est refroidie à la température ambiante.
- Les particules sont précipitées par l'ajout de 120 ml d'éthanol et séparées par centrifugation.
- Les particules sont redispersées d'une part dans une solution de toluène additionnée d'acide et d'amine oléique et d'autre part dans une solution aqueuse.

## 3.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est un outil fondamental pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, elle permet en effet d'avoir assez rapidement accès à la taille, à la forme, à la polydispersité et, dans le cas d'un travail à haute résolution, à la structure d'une particule isolée.

Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission (MET) et le microscope optique à lumière directe. C'est le rayonnement utilisé qui diffère principalement : des photons dans le cas du microscope optique et des électrons dans le cas du microscope électronique. La résolution du microscope, c.-à-d. la distance minimale séparant deux objets ponctuels pour que leurs images respectives créées par le système soit distinguées, dépend directement de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Celle des électrons étant d'autant plus petite que leur énergie est grande<sup>1</sup>, une tension d'accélération entre 100 et 300 kV permet d'obtenir des valeurs pour la longueur d'onde de l'ordre du picomètre ( $10^{-12}$  m). Cependant, l'importance des aberrations chromatiques et sphériques des lentilles magnétiques limite la résolution effective obtenue avec un microscope électronique en transmission

<sup>1</sup> relation onde/corpuscule  $\lambda = h/mv$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée au électrons,  $m$  et  $v$  sont la masse et la vitesse relativistes de l'électron, DE BROGLIE - 1923

à l'ordre de l'Angstroem ( $10^{-10}$  m). Un microscope électronique en transmission est constitué des principaux éléments suivants (Fig. 3.2) :

- Une source d'électrons constituée d'une cathode incandescente (cristal d'hexaborure de lanthane  $\text{LaB}_6$  ou filament de tungstène) ou d'un canon à effet de champ (FEG). Les électrons sont accélérés par une anode portée à un potentiel typiquement de 100 à 400 kV ;
- Un système d'illumination constitué de plusieurs lentilles condenseurs contrôlant la convergence du faisceau sur l'échantillon. Un diaphragme situé après le second condenseur contrôle le flux d'électrons arrivant sur l'échantillon ;
- L'échantillon, suffisamment mince pour être transparent aux électrons, est fixé sur un porte-échantillon permettant les degrés de liberté en translation et en rotation ;
- Une lentille objectif forme l'image de l'échantillon ;
- Une série de lentilles intermédiaires et de projections assurent l'agrandissement de l'image formée par la lentille objectif. Deux modes d'imagerie peuvent être sélectionnés : dans le mode image, ces lentilles forment une image du plan image de la lentille objectif. En mode diffraction, les lentilles de projection forment une image du plan focal, appelé aussi plan de diffraction, de la lentille objectif. Ceci permet de visualiser soit l'image soit le cliché de diffraction de l'échantillon ;
- Un écran fluorescent et une caméra CCD permettent l'observation et l'enregistrement des images.

Les observations que j'ai réalisé en collaboration avec P. BAYLE-GUILLEMAUD au Laboratoire d'Étude des Matériaux par Microscopie Avancée (LEMMA) du CEA-Grenoble, ont été effectuées sur un microscope électronique en transmission du type JEOL 4000EX. Les électrons sont accélérés sous une tension de 400 kV et la résolution théorique de l'appareil en mode conventionnel est de 1.7 Å. Pour ces observations, nous avons déposé les nanoparticules sur une grille de microscope recouverte d'une membrane très fine de carbone 3 à 5 nm (Pelco Ultrathin carb holey 400 Cu V25). La technique de dépôt consiste à déposer une goutte ( $\approx 5 \mu\text{l}$ ) d'une solution de toluène contenant des nanoparticules ( $5 \times 10^{-2}$  mg/ml) et à attendre l'évaporation du solvant.

Nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission d'une part pour déterminer la distribution de taille des nanoparticules et d'autre part pour étudier la structure cristallographique des nanoparticules de FePt en utilisant le mode haute résolution. Nous allons décrire dans la suite les procédures d'analyse des images MET.

### 3.2.1 Distribution de taille des nanoparticules de FePt

Pour déterminer la distribution de taille des nanoparticules, nous avons exploité, à l'aide du logiciel de traitement d'images *ImageJ*, de nombreux clichés de microscopie pris à faible grandissement (de 80k à 200k). Le protocole suivi consiste à binariser et filtrer l'image, grâce à une succession de traitements numériques (érosion, dilatation, etc.) puis à utiliser « l'analyse de particules » automatique du logiciel *ImageJ*.

Lorsque, sur certaines images de microscopie présentant un fond non homogène, la binarisation n'est pas satisfaisante, nous utilisons une autre méthode. Elle consiste, toujours en utilisant le logiciel *ImageJ*, à dessiner manuellement le contour de la particule qui est ensuite ajusté à l'aide d'une ellipse (seulement lorsque la forme des particules est effectivement ellipsoïdale). Dans les deux cas, le résultat de cette analyse est la liste des valeurs des aires des particules de l'image. À partir de l'aire mesurée pour chaque particule de l'image, nous pouvons déterminer la distribution du diamètre des nanoparticules que l'on suppose sphériques pour ce calcul. Expérimentalement, nous avons constaté que les distributions de taille observées peuvent être raisonnablement bien ajustées avec une distribution log-normale  $f(D)$  (equ. 3.1) en utilisant la méthode des moindres carrés.

$$f(D) = \frac{1}{D \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left( - \left( \frac{1}{\sigma \sqrt{2}} \ln \left( \frac{D}{D_m} \right) \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

où  $D$  est le diamètre des particules,  $D_m$  leur diamètre médian et  $\sigma$  la dispersion. L'erreur faite sur le diamètre des particules est difficile à estimer mais elle ne dépasse pas 1%.

### 3.2.2 Microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR)

En mode haute résolution, le diaphragme introduit sélectionne plusieurs faisceaux diffractés en plus du faisceau transmis. L'image obtenue est alors constituée des interférences entre ces différents faisceaux et permet une observation directe des plans ou colonnes atomiques suivant l'orientation de la particule. Cet outil permet donc de déterminer la structure des nanoparticules de FePt à l'échelle atomique. Dans cette étude, nous avons utilisé le logiciel de traitement d'images *DigitalMicrograph* pour déterminer les distances inter-réticulaires ainsi que les symétries du réseau cristallin. Ce traitement consiste à calculer la transformée de FOURIER d'une zone de l'image de METHR où une particule présente de nombreux plans réticulaires, puis à sélectionner à l'aide d'un masque les taches de diffractions d'intérêt pour ensuite revenir dans l'espace direct à l'aide d'une transformation de FOURIER inverse. L'image ainsi filtrée permet de déterminer précisément la distance inter-réticulaire correspondant aux taches de diffractions sélectionnées (Fig. 3.3). Sur les particules correctement orientées, c.-à-d. dont un des axes cristallographiques est parallèle au faisceau d'électrons, des colonnes atomiques sont visibles et une transformée de FOURIER permet ainsi de déterminer les symétries du réseau cristallin.

Notons que dans certain cas, les contrastes observés sont très complexes à interpréter, et il est indispensable d'effectuer des simulations<sup>2</sup> d'images METHR pour déterminer la structure précise des particules. Cette simulation repose sur le fait que l'onde qui émerge de l'objet après l'avoir traversé peut être décrite comme le simple

<sup>2</sup> Par exemple, avec le logiciel *JEMS* développé par P. STADELMANN de l'EPFL à Lausanne

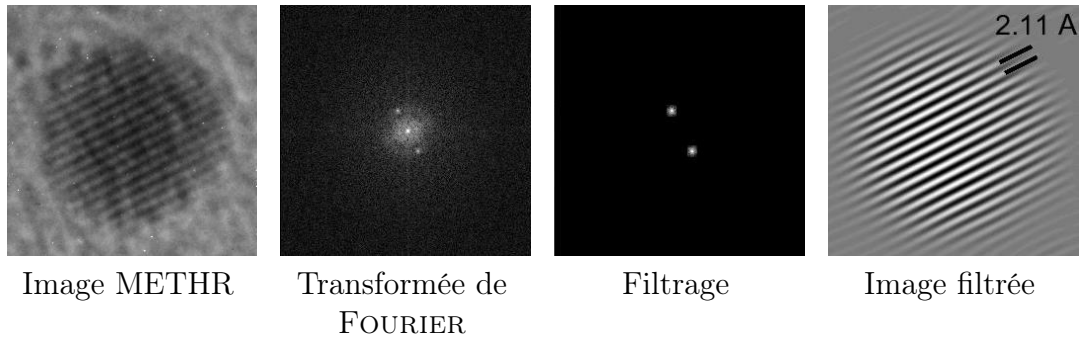


FIG. 3.3 – *Principe du filtrage de Fourier pour la détermination des distances inter-réticulaires. Les plans réticulaires observés dans cet exemple correspondent à la famille de plan  $\{111\}$ .*

produit de l'onde incidente par la transmittance de l'objet. On peut trouver l'expression détaillée de la fonction de transmission et de propagation dans la référence [108].

### 3.3 Diffraction de rayons X

La microscopie électronique nous permet d'accéder à la morphologie et à la structure cristalline des nanoparticules de FePt. Cependant, elle ne permet pas la détermination précise de la valeur du paramètre de maille du réseau cristallin. En effet, l'incertitude sur les mesures de distances inter-réticulaires à partir des images en haute résolution est de plusieurs centièmes d'Angstroem. De plus, la calibration du microscopie électronique utilisé n'est pas parfaite. Un outil complémentaire à la microscopie électronique est la diffraction de rayons X. Cette technique donne accès à un grand nombre d'informations, telles que la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites et la proportion massique des différentes phases présentes dans l'échantillon.

#### 3.3.1 Principes de la diffraction de rayons X

Un matériau cristallin présente un arrangement triplement périodique des atomes le constituant. On peut donc le représenter par un réseau, caractérisé par 3 vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et par un motif constitué d'un groupe d'atomes se répétant périodiquement dans les trois dimensions de l'espace par les translations du réseau. On peut également voir ce cristal comme étant constitué de familles de plans atomiques parallèles entre eux, que l'on repère par les indices de MILLER  $(h, k, l)$ . Ces indices permettent de définir le vecteur normal à cette famille de plan :

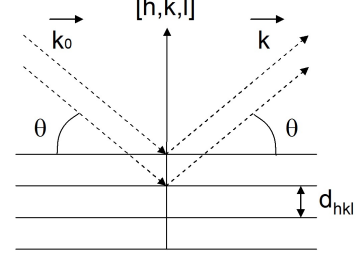
$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

où les vecteurs  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  représentent les vecteurs de base du réseau réciproque. On rappelle que les vecteurs du réseau réciproque sont définis à partir des vecteurs du réseau direct  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  par les relations suivantes :  $\vec{a}^* = \vec{b} \wedge \vec{c} / V$ ,  $\vec{b}^* = \vec{c} \wedge \vec{a} / V$ ,

$\vec{c}^* = \vec{a} \wedge \vec{b} / V$  avec  $V$  le volume de la maille  $(a, b, c)$ . Cette triple périodicité du cristal permet aux ondes diffusées par les plans atomiques de donner lieu à des interférences constructives lorsque l'angle incident  $\theta$  à ces plans est tel que (loi de BRAGG) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où  $d_{hkl}$ <sup>3</sup> représente la distance inter-réticulaire entre deux plans d'indice  $(hkl)$ ,  $n$  est un entier correspondant à l'ordre de la diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.



De même, la loi de BRAGG est équivalente, dans le réseau réciproque, à la relation suivante pour le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}^*$$

où  $\vec{k}$  (de norme  $1/\lambda$ ) est le vecteur d'onde du faisceau diffracté,  $\vec{k}_0$  (de norme  $1/\lambda$ ) le vecteur d'onde du faisceau incident et  $\vec{G}_{hkl}^*$  un vecteur du réseau réciproque, également appelé nœud du réseau réciproque. Cette relation peut être représentée géométriquement à l'aide de la construction d'EWALD qui correspond à l'intersection d'une sphère, appelée sphère d'EWALD, avec le réseau réciproque du cristal (Fig. 3.4).

Donc, le faisceau incident sera diffracté par le cristal dans la direction  $\vec{k}$  si le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est égal à un des vecteurs du réseau réciproque. Cependant, un nœud n'est jamais ponctuel, car le « volume » qu'il occupe dans l'espace réciproque est inversement proportionnel au volume réel du cristal. Ainsi, le rayonnement diffracté est concentré dans un petit angle solide autour de la direction de diffraction. L'élargissement du pic de diffraction qui en résulte peut être relié à la taille du domaine diffractant  $D_{hkl}$  dans la direction  $[hkl]$  par la relation de SCHERRER :

$$B = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

<sup>3</sup> On a la relation suivante entre la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  de la famille de plan  $(hkl)$  et les vecteurs du réseau réciproque  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  :  $1/d_{hkl} = \|h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\|$

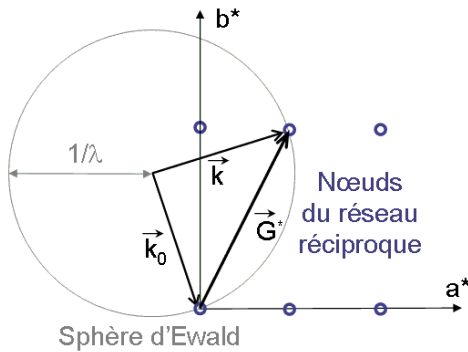


FIG. 3.4 – Construction d'Ewald. La sphère d'EWALD est centrée au point d'incidence du faisceau sur le cristal et son rayon est de  $1/\lambda$ . L'origine du réseau réciproque est placée à l'extrémité du vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$ . Les taches du diagramme de diffraction correspondent aux nœuds du réseau réciproque qui sont sur la sphère d'EWALD.

où  $\theta_{hkl}$  est l'angle de BRAGG du pic de diffraction ( $hkl$ ) et  $B$  la largeur intégrale (en radians) de ce pic. Pour des tailles de cristallites supérieures à  $0.5 \mu\text{m}$ , la largeur intrinsèque des pics de diffraction est de l'ordre de 1 à 2 centièmes de degré, valeur correspondant à l'élargissement expérimental que présentent les meilleurs diffractomètres de laboratoire. A titre de comparaison, des cristallites de 4 nm donnent lieu à des largeurs intrinsèques des pics de diffraction de l'ordre de 3 degrés.

Dans le cas d'une poudre ne présentant pas de texture, le matériau polycristallin est composé d'une multitude de cristaux aléatoirement orientés dans l'espace. Ainsi, les extrémités de chacun des vecteurs  $\vec{G}_{hkl}^*$  se trouvent sur une sphère  $S_{hkl}$  centrée sur l'origine du réseau réciproque et de rayon  $\|\vec{G}_{hkl}^*\|$ . Les faisceaux diffractés par une même famille de plan ( $hkl$ ) se trouvent donc sur un cône ayant pour axe le faisceau incident.

### 3.3.2 Description et méthode d'exploitation des mesures de diffraction de rayons X

Les mesures de diffraction ont été réalisées au Service Général de rayons X du CEA Grenoble sur un diffractomètre PHILIPS X'PERT dont l'optique est optimisée pour l'étude des poudres. La longueur d'onde des rayons X correspond à la raie  $K\alpha$  du Cobalt ( $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ). Cet appareil est doté en amont de l'échantillon de fentes de divergence qui contrôlent la largeur de la zone irradiée et en aval de l'échantillon, de fentes anti-diffusion, de fentes de réception dont dépend la résolution de l'appareil, et d'un monochromateur graphite (plans (002) :  $2\alpha = 30.91^\circ$ ).

Le contrôle des angles se fait par l'intermédiaire d'un logiciel informatique (X'PERT data collector). Les angles  $\omega$  et  $2\theta$  correspondent respectivement aux angles que font la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté (repéré par le vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) par rapport au faisceau incident repéré par le vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  (figure 3.5). Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , défini précédemment par la relation  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ , est dirigé selon la bissectrice de l'angle  $(\vec{k}, \vec{k}_0)$ .

Dans le cas d'une poudre, où les cristallites sont aléatoirement orientés, seule la norme  $|\vec{q}| = 2 \sin \theta / \lambda$  du vecteur de diffusion intervient dans l'intensité diffractée. D'un point de vue expérimental, l'intensité des pics de diffractions des plans ( $hkl$ ) s'exprime par :

$$I_{hkl}(\theta) = m_{hkl} ALP(\theta) |F_{hkl}(q)|^2$$

où

- $m_{hkl}$  est le facteur de multiplicité de la réflexion  $h k l$  (nombre de réflexions contribuant à l'intensité  $I(\theta)$ ) ;
- $A$  est le facteur d'absorption. Il est déterminé à partir de la relation :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu z) \quad \text{Avec } \mu \text{ (cm}^{-1}\text{) le coefficient d'absorption du matériau et } z \text{ l'épaisseur traversée par les rayons X.}$$

Cette relation doit être intégrée sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas de la configuration BRAGG-BRENTANO et pour une épaisseur infinie, cette intégrale donne :  $A = 1/(2\mu)$  ;

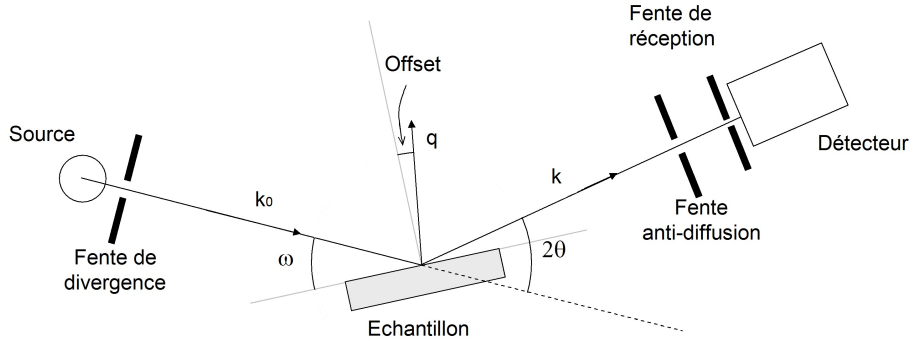


FIG. 3.5 – Schéma de principe du diffractomètre Bragg-Brentano. Des fentes de SOLLER sont également présentes en amont et en aval de l'échantillon mais ne sont pas représentées par souci de clarté.)

- $L$  est le facteur de LORENTZ. C'est une correction angulaire appliquée à toute réflexion  $hkl$  pour tenir compte des différences entre les vitesses avec lesquelles les nœuds  $hkl$  traversent la sphère d'EWALD.

Son expression dans le cas d'une géométrie de type BRAGG-BRENTANO est la suivante :

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

- $P$  est le facteur de polarisation. Il provient de la dépendance de l'interaction du faisceau avec la matière en fonction de la polarisation du faisceau (qui dépend du monochromateur employé). Son expression est la suivante (avec  $2\alpha$  l'angle de diffraction du monochromateur) :

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

- $F_{hkl}$  est le facteur de structure qui dépend de la position des atomes dans la maille :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(q) \exp [2\pi i((h/a)x_j + (k/b)y_j + (l/c)z_j)] \quad (3.3)$$

avec  $q$  le vecteur de diffusion ;  $h, k, l$  les indices de MILLER ;  $a, b, c$  les paramètres de la maille conventionnelle ;  $x_j, y_j, z_j$  les coordonnées de l'atome  $j$  dans la maille et enfin  $f_j$  le facteur de diffusion de cet atome. La somme s'effectue sur tous les atomes de la maille.

Pour le calcul du facteur de structure, on doit prendre en compte la variation du facteur de diffusion atomique avec le facteur de diffusion  $q = 2 \sin \theta / \lambda$  :

$$f_j(q) = \sum_{m=1}^4 a_m \exp(-b_m q^2) + c + f'_j(\lambda) + i f''_j(\lambda)$$

Les coefficients  $a_m, b_m$  et  $c$  sont tabulés dans les Tables Internationales de Cristallographie. Les deux derniers termes, qui dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau RX incident, correspondent à la dispersion anormale complexe de l'atome et varient fortement au seuil d'absorption de l'atome considéré. L'agitation thermique

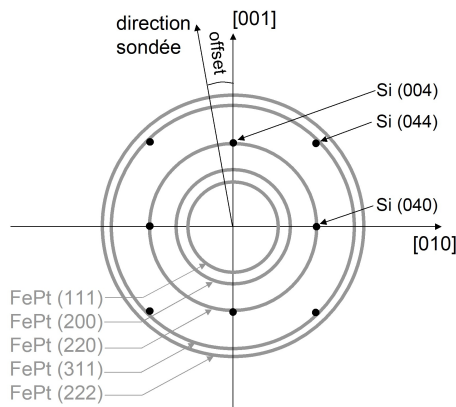


FIG. 3.6 – Schéma représentant le réseau réciproque de nanoparticules de FePt déposées sur Si[001]. Le substrat étant un monocristal, les nœuds sont très localisés, contrairement à ceux des nanoparticules qui sont situés sur des sphères du fait de leur orientation aléatoire. Nous avons utilisé le balayage du type  $2\theta - \omega$  qui consiste à coupler le mouvement de l'échantillon et du détecteur de façon à imposer la relation suivante :  $\omega - 2\theta/2 = \text{offset} = \text{constante}$ , et ainsi éviter les pics du substrat.

des atomes dégrade l'ordre dans la maille ce qui se traduit par une diminution de l'intensité diffractée. Chaque facteur de diffusion atomique est donc affecté d'un facteur  $u$  dépendant de  $q$  :  $u = \exp(-Bq^2/4)$ . Dans l'hypothèse de vibrations harmoniques et isotropes, le facteur de DEBYE-WALLER  $B$  est relié à l'amplitude  $\langle \delta x \rangle$  du déplacement moyen de l'atome par  $B = 8\pi^2 \langle \delta x \rangle^2$ .

Les échantillons ont été préparés sous la forme de dépôt épais (quelques centaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de nanoparticules sur un substrat de silicium orienté [001] en évaporant une solution de toluène contenant les nanoparticules. Nous avons choisi du silicium monocristallin comme substrat car une fois désorienté, sa contribution à l'intensité totale est presque nulle<sup>4</sup>, contrairement à un substrat amorphe tel que le verre (ce dernier donne un pic très large vers 20-30°). De plus, une fois les particules déposées sur le silicium, le dépôt peut être réutilisé pour d'autres méthodes de caractérisation et subir des traitements thermiques à haute température sans détérioration (contrairement au verre qui pourrait relarguer des impuretés dans l'échantillon). Les paramètres du diffractomètre utilisés sont les suivant :

- Les fentes de divergence et d'anti-diffusion sont pilotées en mode automatique de façon à conserver la taille de la zone irradiée et observée constante (de l'ordre de 5 à 10 mm selon la taille de l'échantillon) ;
- Les fentes de réception sont fixées à 0.3 mm (plus cette valeur est faible, meilleure est la résolution instrumentale, mais plus l'intensité du faisceau de rayons X diffracté mesurée par le détecteur diminue). Les pics de diffraction des nanoparticules étant très larges, la valeur choisie offre un bon compromis entre intensité et résolution ;
- Afin d'éviter la raie (004) du silicium, nous avons effectué les mesures de diffraction dans le mode  $2\theta - \omega$  avec un offset d'environ 5°. Cette configuration permet de sonder une direction différente de la normale de l'échantillon afin d'éviter les pics de diffraction du substrat. Cela est illustré dans la figure 3.6.

Les diagrammes de diffraction sont acquis par le logiciel X'PERT Data Collector et sont analysés à l'aide du logiciel *FullProf* développé par Juan RODRIGUEZ-CARJAVAL et Thierry ROISNEL. Ce logiciel est essentiellement basé sur la méthode

<sup>4</sup> Cependant, même désorienté, il subsiste toujours un pic très large mais peu intense autour du pic de BRAGG du silicium (004). Cela n'est gênant que dans le cas où l'épaisseur du dépôt est très faible ( $< 100 \text{ nm}$ )



de RIETVELD [109, 110, 111, 112] qui permet de déterminer la structure cristallographique à partir de diagramme de diffraction de rayons X. À la fois les propriétés cristallines du matériau (paramètres du réseau cristallin, positions et taux d'occupations des atomes dans la maille, mosaïcité, ...) et les conditions expérimentales (géométrie du diffractomètre, erreur dans la position de l'échantillon, décalage du zéro de l'angle  $2\theta$ , ...) sont prises en compte pour le calcul du diagramme de diffraction.

Nous avons vu précédemment que la position des pics de diffraction, leur surface et leur largeur, qui est inversement proportionnelle à la taille des cristallites, étaient porteuses d'information sur le matériau. Cependant, le profil expérimental des pics dépend également de l'instrument utilisé. En effet, même pour des cristallites de taille « infini », les pics de diffraction ont une largeur non nulle qui ne dépend que du diffractomètre : c'est la résolution instrumentale. Afin de connaître l'élargissement des pics dû à l'instrument, nous devons utiliser un matériau dont les tailles des cristallites sont supérieures au  $\mu\text{m}$  et qui présente une faible mosaïcité. Nous avons utilisé pour cela la poudre de NAC ( $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ), matériau souvent utilisé pour la calibration des diffractomètres. La figure 3.7 présente le diffractogramme du NAC obtenu pour une largeur de fente de réception égale à 0.3 mm, ainsi que le profil déterminé par *FullProf* après l'ajustement des différents paramètres. Le profil des pics de diffraction est décrit par une fonction Pseudo-Voigt, qui est l'approximation de la convolution d'une fonction Gaussienne et Lorentzienne. Les dépendances angulaire des largeurs à mi-hauteur  $H_G$  et  $H_L$  des composantes Gaussienne et Lorentzienne du pic de diffraction sont respectivement :

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + Z$$

Les paramètres obtenus après ajustement avec le logiciel *FullProf* sont les suivants :

U	V	W	X	Y	Z	Paramètre de maille Å maille cubique (I 21 3)
0.01291	-0.02520	0.01585	0.0786	0.0009	0.0000	10.2508

Ces paramètres U, V, W, X, Y et Z, qui définissent l'évolution de la largeur instrumentale du diffractomètre avec l'angle  $2\theta$ , seront utilisés dans la suite par *FullProf* pour déterminer la taille des cristallites de FePt.

### 3.3.3 Estimation de la taille des cristallites et du paramètre d'ordre à longue distance

Dans le cas des nanoparticules de FePt, le nombre de pics de diffraction accessibles avec le diffractomètre utilisé étant très limité (au plus 6 dans la phase désordonnée et une quinzaine dans la phase  $\text{L1}_0$ ) et la largeur des pics très importante (Fig. 3.7), l'ajustement de certains paramètres, tel que la position ou le facteur de DEBYE-WELLER de chaque atome dans la maille, n'est pas justifié. Nous nous limiterons donc aux paramètres suivants pour l'ajustement de RIETVELD avec le logiciel *FullProf* :

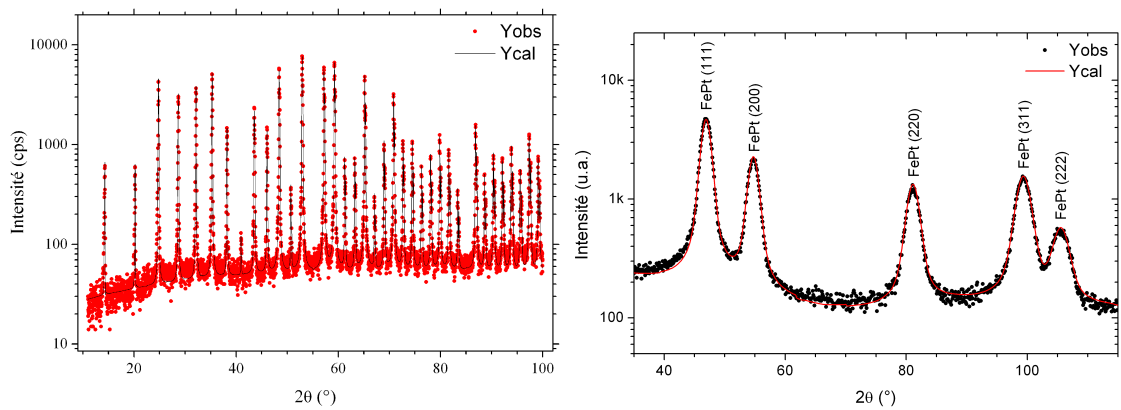


FIG. 3.7 – Diagrammes de diffraction obtenus respectivement pour la poudre de NAC et pour des nanoparticules de FePt avec une fente de réception de 0.3 mm. Les différents paramètres ont été ajustés par le logiciel FullProf.

- les erreurs instrumentales :
  - un décalage du 0 de l'angle  $2\theta$  qui se traduit par un décalage constant de tous les pics de diffractions ;
  - l'erreur liée à la position de l'échantillon  $s$  par rapport au cercle de focalisation du diffractomètre. L'expression de l'erreur sur la position des pics de diffraction est la suivante :  $\Delta 2\theta = \frac{-2s}{R} \cos \theta$
- la maille cristallographique : paramètre(s) de la maille, taux d'occupation des atomes de fer et de platine dans le cas de la phase  $L1_0$  ;
- la largeur et la forme des pics de diffractions.

Les écart-types des différents paramètres sont également calculés par *FullProf*, mais une meilleure estimation de l'incertitude sur ces paramètres est obtenue en multipliant les écart-types par un facteur qui tient compte des corrélations entre les différents paramètres. Ce facteur est également calculé par *FullProf* en utilisant la formule de PAWLEY (facteur SCOR dans le fichier .sum).

### Taille des cristallites

En plus de la structure cristallographique, la diffraction de rayons X donne également accès à la taille moyenne des cristallites.

Pour cela, nous utiliserons l'analyse de la taille et des micro-contraintes implémentée dans *FullProf*. Cette analyse repose sur l'approximation de VOIGT : les profils des pics liés à l'instrument (résolution instrumentale) et à l'échantillon sont décrits approximativement par la convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. *FullProf* utilise pour cela le profil TCH pseudo-Voigt [113]. L'évolution avec l'angle de diffraction de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est liée à la fois à la taille des cristallites et aux micro-contraintes. Cependant, dans le cas des nanoparticules de FePt, le nombre limité de pics de diffraction mesurés et leur largeur importante rendent impossible la détermination des micro-contraintes. Nous supposons donc que l'élargissement des pics de diffraction n'est dû qu'à la taille nanométrique des cristallites. Le logiciel *FullProf* calcule la taille apparente  $L$  des cristallites pour

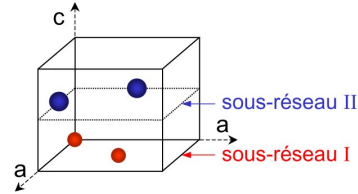
chaque pic de diffraction à partir de la formule de SCHERRER (équ. 3.2), et dans le cas de cristallites sphériques, leur diamètre peut être relié à la largeur apparente des cristallites par la relation :  $D = 4L/3$ .

### Paramètre d'ordre à longue distance

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1.1 que le degré d'ordre de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  était caractérisé par le paramètre d'ordre à longue distance  $S$  (équ. 2.1). Nous allons maintenant voir comment le paramètre d'ordre  $S$  peut être déterminé à partir de l'intensité des pics de diffraction.

L'intensité de ces pics, qui est proportionnelle au carré du facteur de structure, dépend de la position des atomes dans la maille. Dans le cas du FePt, les positions des quatre sites atomiques de la maille conventionnelle sont les suivantes :

$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	sous-réseau I
$\begin{pmatrix} a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix}$	sous-réseau I
$\begin{pmatrix} 0 & a/2 & c/2 \end{pmatrix}$	sous-réseau II
$\begin{pmatrix} a/2 & 0 & c/2 \end{pmatrix}$	sous-réseau II



En prenant en compte le taux d'occupation du fer et du platine pour chacun de ces sites atomiques, le facteur de structure  $F_{hkl}(q)$  s'écrit alors :

$$F_{hkl}(q) = \frac{[n_{\text{Fe/I}} f_{\text{Fe}}(q) + n_{\text{Pt/I}} f_{\text{Pt}}(q)] (1 + e^{i\pi(h+k)})}{+[n_{\text{Fe/II}} f_{\text{Fe}}(q) + n_{\text{Pt/II}} f_{\text{Pt}}(q)] (e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)})} \quad (3.4)$$

À partir des relations qui existent entre les différents taux d'occupation, nous pouvons les exprimer en fonction du paramètre d'ordre  $S$  et de la composition  $x$  ( $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ ) :

$$\begin{cases} n_{\text{Fe/I}} - n_{\text{Fe/II}} = S \\ n_{\text{Pt/II}} - n_{\text{Pt/I}} = S \\ n_{\text{Fe/I}} + n_{\text{Fe/II}} = 2n_{\text{Fe}} = 2x \\ n_{\text{Fe/I}} + n_{\text{Fe/II}} = 2n_{\text{Pt}} = 2(1-x) \end{cases} \implies \begin{cases} n_{\text{Fe/I}} = x + S/2 \\ n_{\text{Fe/II}} = x - S/2 \\ n_{\text{Pt/I}} = 1 - x - S/2 \\ n_{\text{Pt/II}} = 1 - x + S/2 \end{cases} \quad (3.5)$$

En remplaçant ces expressions dans l'équation (3.4), nous arrivons à l'expression finale pour le facteur de structure :

$$F_{hkl}(q) = [x f_{\text{Fe}}(q) + (1-x) f_{\text{Pt}}(q)] (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}) + \frac{S}{2} [f_{\text{Fe}}(q) - f_{\text{Pt}}(q)] (1 + e^{i\pi(h+k)} - e^{i\pi(h+l)} - e^{i\pi(k+l)}) \quad (3.6)$$

Ainsi, les facteurs de structure de la raie fondamentale (002) et de surstructure (001) sont respectivement :

$$F_{002}(q) = 4[x f_{\text{Fe}}(q) + (1-x) f_{\text{Pt}}(q)] \quad \text{et} \quad F_{001}(q) = 2S[f_{\text{Fe}}(q) - f_{\text{Pt}}(q)]$$

Il est donc possible de déterminer le paramètre d'ordre à longue distance  $S$  à partir du rapport des intensités d'une raie de surstructure (001) et une fondamentale (002).

En prenant en compte les différents paramètres contribuant à l'intensité mesurée expérimentalement (voir §3.3.1), le paramètre d'ordre à longue distance  $\mathcal{S}$  est déterminé à partir des intensités intégrées  $I_{hkl}^s(\theta_s)$  (raie surstructure) et  $I_{h'k'l'}^f(\theta_f)$  (raie fondamentale) par la relation suivante :

$$\mathcal{S}^2 = \frac{I_{hkl}^s(\theta_s)}{I_{h'k'l'}^f(\theta_f)} \frac{LPA(\theta_f)}{LPA(\theta_s)} \frac{m_{h'k'l'}}{m_{hkl}} \frac{4 |x f_{Fe}(\theta_f) + (1-x) f_{Pt}(\theta_f)|^2}{|f_{Fe}(\theta_s) - f_{Pt}(\theta_s)|^2} \quad (3.7)$$

Une autre façon de déterminer le paramètre d'ordre à longue distance est d'utiliser le logiciel *FullProf* qui va ajuster les différents paramètres de la maille afin de minimiser l'erreur entre les diagrammes de diffraction simulé et expérimental. Pour cela, nous définissons les positions générales des sites atomiques dans la maille quadratique de la phase L1<sub>0</sub> de la façon suivante :

Site atomique (Wyckoff)	x	y	z	Nature atome	Taux d'occupation
1a	0	0	0	Fe	$n_{Fe/I}$
				Pt	$n_{Pt/I}$
1c	0.5	0.5	0	Fe	$n_{Fe/I}$
				Pt	$n_{Pt/I}$
2e	0	0.5	0.5	Pt	$n_{Pt/II}$
				Fe	$n_{Fe/II}$

Chaque site atomique est occupé par un atome de fer et de platine avec un certain taux d'occupation. On impose pour chaque site atomique que la somme des taux d'occupation du fer et du platine soit égale à 1. À partir du jeu de paramètres ( $n_{Fe/I}$  et  $n_{Fe/II}$ ) minimisant l'erreur entre les diagrammes de diffraction simulé et expérimental, le paramètre d'ordre  $\mathcal{S}$  est déterminé en utilisant la formule (2.1).

## 3.4 Caractérisation magnétique

### 3.4.1 Magnétométrie SQUID

Nous avons utilisé un magnétomètre SQUID <sup>5</sup> (modèle MPMS XL Quantum Design) pour réaliser les mesures magnétiques sur les particules de FePt. La détection du signal se fait grâce à une boucle supraconductrice dans laquelle sont insérées deux jonctions JOSEPHSON. Le principe de fonctionnement est basé sur l'effet tunnel des porteurs du courant supraconducteur (paires de COOPER) soumis à un champ magnétique dans les jonctions. Cette boucle est couplée à un circuit de contre-réaction qui permet de compenser la variation du flux due au passage de l'échantillon à travers la boucle en injectant un courant dans cette dernière. L'aimantation de l'échantillon est alors proportionnelle à la valeur de ce courant. Il est possible de mesurer avec cet appareil des échantillons possédant une très faible aimantation, jusqu'à  $10^{-7}$  emu.

<sup>5</sup> Superconducting QUantum Interference Device

Pour les mesures magnétiques effectuées, nous avons réalisé les dépôts de nanoparticules de FePt sur des substrats de silicium de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Les dépôts ont été réalisés par évaporation d'une goutte de solution contenant les nanoparticules de FePt. La valeur typique de la masse de particules déposée est le dixième de milligramme (la masse est mesurée avec une balance de précision 0.01 mg), ce qui correspond à une aimantation typique de l'ordre de  $10^{-3} \text{ emu}$  sous 50000 Oe.

### 3.4.2 Détails des mesures d'aimantation

Pour déterminer les propriétés magnétiques des particules de FePt, nous avons réalisé plusieurs types de mesures, l'une en fonction du champ magnétique et l'autre en fonction de la température. Dans cette partie, nous discuterons les protocoles suivis et les informations accessibles avec ces types de mesures.

#### Mesures « Field-Cooled » et « Zero-field-cooled »

Les mesures suivant les procédures dites « Field-Cooled » (FC) et « Zero-field-cooled » (ZFC)<sup>6</sup> à faible champ magnétique sont très utiles pour mettre en évidence le superparamagnétisme (voir le paragraphe §2.3.1 pour une description du superparamagnétisme). Ces mesures donnent accès à la température de blocage  $T_B$ , température en-dessous de laquelle la direction de l'aimantation des particules est figée.

Le protocole utilisé pour les mesures ZFC-FC consiste à mesurer deux courbes d'aimantation de la façon suivante :

1. L'échantillon est refroidi en l'absence de champ magnétique à partir de la température ambiante, où toutes les particules sont dans l'état superparamagnétique, jusqu'à une température  $T_{\min}$  inférieure à la température de blocage. Puis un faible champ magnétique (100 Oe) est appliqué et le moment magnétique de l'échantillon est mesuré en augmentant la température à partir de  $T_{\min}$ . On obtient alors la courbe Zero Field Cooled (ZFC) ;
2. Pour la mesure Field Cooled (FC), le protocole est le même que celui utilisé pour la mesure ZFC excepté que le refroidissement s'effectue en présence d'un champ magnétique (100 Oe).

Lors du refroidissement de l'échantillon pendant une mesure ZFC, l'aimantation de chaque particule est bloquée dans une direction aléatoire et le moment magnétique total de l'assemblée de particules est nul. Lorsque la température  $T$  augmente, les particules, dont la barrière d'énergie<sup>7</sup> est proche de l'énergie thermique  $k_B T$ , vont progressivement orienter leur aimantation dans la direction du champ magnétique appliqué. On observe alors une augmentation du moment magnétique mesuré jusqu'à une valeur maximale pour la température  $T_{\max}$ . Cette température est égale, par convention, à la température de blocage  $T_B$ . Ensuite, l'agitation thermique devient suffisante pour entraîner une fluctuation de la direction de l'aimantation des

<sup>6</sup> « refroidi sous champ » et « refroidi en champ nul ».

<sup>7</sup> Barrière d'énergie  $E_B$  séparant les deux directions stables de l'aimantation.

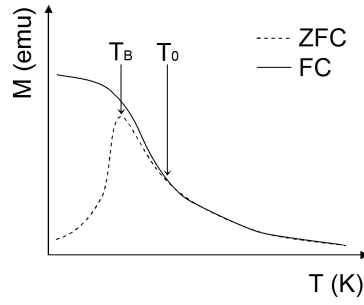


FIG. 3.8 – Schéma illustrant la variation du moment magnétique d'une assemblée de nanoparticules magnétiques en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC.

particules, et on observe une décroissance du moment magnétique. À la température  $T_0$ , les courbes ZFC et FC se rejoignent, indiquant que le système est en équilibre thermique au-delà de cette température. La figure 3.8 illustre l'évolution de ces courbes avec la température.

En l'absence de distribution dans les énergies de barrière, la température de blocage  $T_B$  et la température  $T_0$ , où les courbes ZFC et FC se rejoignent, sont pratiquement confondues. On rappelle que la température de blocage est reliée à la valeur moyenne de la barrière d'énergie  $E_B$  séparant les deux états stables de l'aimantation de la particule par :

$$E_B = k_B T_B \ln(t_m f_0) \quad (3.8)$$

avec  $t_m$  le temps de mesure et  $f_0$  la fréquence d'essai, dont la valeur typique est de  $10^9$  Hz. Dans le cas du SQUID, le temps de mesure est d'environ 100 secondes, et l'application numérique donne  $\ln(t_m f_0) \approx 25$ . Nous pouvons donc estimer, à partir de ces mesures, la valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $\langle K_{\text{eff}} \rangle$  par la relation suivante<sup>8</sup> :

$$\langle K_{\text{eff}} \rangle = 25 k_B T_B / \langle V \rangle \quad (3.9)$$

avec  $\langle V \rangle$  le volume moyen de la particule.

### Variation de l'aimantation en fonction de la température en présence d'un fort champ magnétique appliqué

Une des propriétés importantes d'un matériau ferromagnétique est sa température de CURIE  $T_C$ , température au dessus de laquelle il perd son aimantation spontanée<sup>9</sup> et devient paramagnétique.

Il est possible de déterminer la température de CURIE d'un matériau ferromagnétique à partir de la variation de leur aimantation en fonction de la température. En effet, lorsque la température  $T$  est faible devant la température de CURIE, l'aimantation à saturation  $M_s$  d'un matériau ferromagnétique varie avec la température

<sup>8</sup>La barrière d'énergie  $E_B$  est proportionnelle, en première approximation au volume de la particule et à la constante d'anisotropie.

<sup>9</sup>Même en absence de champ magnétique externe, le couplage d'échange qui existe entre le spin des électrons d'un matériau ferromagnétique provoque leur alignement dans une même direction, d'où une aimantation résultante non nulle. Lorsque la température dépasse la température de CURIE, l'agitation thermique devient supérieure à l'interaction d'échange et les spins ne sont plus alignés entre eux : l'aimantation devient nulle en absence de champ magnétique (paramagnétisme).

selon la loi de BLOCH, dont un des paramètres est la température de CURIE :

$$M_s(T) = M_s(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha \right) \quad (3.10)$$

La loi de BLOCH (pour  $\alpha = 3/2$ ) dérive d'un modèle où la diminution de l'aimantation provoquée par l'augmentation de la température est expliquée par l'excitation d'ondes de spins [114]. Ce modèle, qui décrit très bien le comportement magnétique à basse température des matériaux ferromagnétiques, est observé à la fois dans l'état massif que sous la forme de particules [115]. Cette loi, déduite pour des systèmes « infiniment grand », est-elle applicable à des nanoparticules contenant quelques milliers d'atomes ?

Des simulations ont été menées par HENDRIKSEN *et al.* sur des agrégats ferromagnétiques de quelques centaines d'atomes. Ils ont montré, à partir des équations régissant la propagation des ondes de spin, que la variation de l'aimantation avec la température est bien décrite, pour des températures allant jusqu'à 25% de la température de CURIE, par une loi en puissance (équ. 3.10) [116, 117]. L'exposant  $\alpha$ , de l'ordre de 3.0 pour les plus petits agrégats, diminue quand la taille des particules augmente et tend vers la valeur du matériau massif ( $\alpha = 3/2$ ). Ainsi, une étude menée par LINDEROTH *et al.* a montré que la variation avec la température de l'aimantation à saturation de nanoparticules de Fe-C de 3 nm de diamètre est bien décrite par l'équation 3.10 avec un exposant  $\alpha$  égal à 1.9 [117].

Pour estimer la variation de l'aimantation à saturation  $M_s(T)$  avec la température, nous avons réalisé des mesures d'aimantation sous un fort champ magnétique (50 kOe) en augmentant la température à partir de 6 K jusqu'à 300 ou 400 K (après un refroidissement sous un champ de 50 kOe). L'application d'un champ magnétique intense (50 kOe) assure que l'aimantation des particules est plus ou moins alignée avec le champ magnétique, et ce type de mesure donne une bonne approximation de l'aimantation à saturation.

### Mesures de cycles d'hystérésis - simulation

Nous avons également effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique pour plusieurs températures. Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante : l'échantillon est soumis à un champ de 50 kOe à température ambiante, puis l'aimantation est mesurée pour un champ magnétique variant de 50 kOe à -50 kOe, puis de -50 kOe à 50 kOe. L'échantillon est ensuite refroidi, sous un champ de 50 kOe, jusqu'à la température de mesure suivante puis le cycle d'aimantation est mesuré, et ainsi de suite pour toutes les températures de mesures.

L'exploitation des cycles d'hystérésis permet d'accéder à l'aimantation à saturation, au champ coercitif  $H_c$  et à l'aimantation rémanente  $M_r$ . Ces deux dernières grandeurs nous renseignent respectivement sur l'intensité de l'anisotropie magnétique (plus la constante d'anisotropie effective est élevée, plus le champ coercitif est important) et sur le type d'anisotropie (uniaxiale ou cubique) ou la présence d'interaction.

Nous avons vu au paragraphe §2.3.2 que le modèle le plus simple pour décrire le

retournement de l'aimantation d'une assemblée d'agrégats, identiques et sans interaction, possédant une anisotropie uniaxiale est le modèle de STONER-WOHLFARTH. Si ce modèle semble s'appliquer dans le cas de particules de FePt chimiquement ordonnées, qui présentent une très forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale, c'est moins évident pour les nanoparticules de FePt chimiquement désordonnées. En effet, la maille cristalline de cette phase est cubique, mais du fait de l'arrangement aléatoire des atomes sur chaque site atomique, l'anisotropie magnétocristalline n'est ni cubique ni uniaxiale. Cependant, d'autres sources d'anisotropies existent, comme l'anisotropie magnétostatique, et surtout l'anisotropie de surface qui, elles, sont plus ou moins équivalentes à une anisotropie uniaxiale [61]. De plus, JAMET *et al.* ont montré que pour des agrégats de Fe et Co de tailles nanométriques, les effets de surface et de forme dominent largement l'anisotropie magnétocristalline cubique [118]. Nous allons donc supposer que l'anisotropie effective des nanoparticules de FePt chimiquement désordonnées est uniaxiale et donc que le modèle de STONER-WOHLFARTH s'applique.

Nous verrons au paragraphe §4.1.3, que ce modèle reproduit assez mal les cycles d'hystérésis expérimentaux. Si la rémanence est bien reproduite par ce modèle, ce n'est pas le cas de la variation de l'aimantation mesurée autour du champ coercitif qui est beaucoup plus graduelle. Une possibilité pour reproduire la forme du cycle est d'introduire une distribution des valeurs des constantes d'anisotropies  $K$  dans le modèle de STONER-WOHLFARTH. Si l'existence d'une telle distribution n'est pas inattendue, la loi de distribution de l'anisotropie n'est pas évidente à déterminer car elle dépend de l'origine de l'anisotropie. Il est cependant raisonnable de penser que la distribution suit une loi log-normale.

Afin de prendre en compte la distribution des constantes d'anisotropies dans le modèle de STONER-WOHLFARTH, nous avons effectué des simulations en suivant la méthode décrite par CHANTRELL *et al.* [119]. Cette approche numérique permet de simuler (Monte Carlo) le comportement magnétique d'une assemblée de particules en prenant en compte les interactions (magnétostatique et d'échange) entre les particules et les dispersions dans les propriétés structurales (distribution de taille, orientation préférentielle de l'axe d'anisotropie) et magnétiques (distribution des valeurs de la constante d'anisotropie). Nous allons maintenant décrire le modèle numérique de CHANTRELL, mais pas la manière dont j'ai implémenté ce modèle avec le langage de programmation C++ car hors du cadre de ce manuscrit.

Les bases théoriques des simulations réalisées par CHANTRELL *et al.* sont le modèle de NÉEL-BROWN et l'utilisation du temps de relaxation  $\tau$  - temps caractéristique associé au renversement de l'aimantation d'une particule - déterminé par une loi d'ARRHENIUS-NÉEL (équ. 2.4). Ce modèle, qui tient compte de l'activation thermique dans les processus de renversement de l'aimantation, est en très bon accord avec des mesures magnétiques réalisées sur un agrégat de 3 nm de Co par la technique du micro-SQUID [120].

Selon la valeur du temps de relaxation  $\tau$  devant celle du temps de mesure  $t_m$  (fixé à 100 s dans nos mesures), le comportement magnétique des particules est différent (voir §2.3.1) : l'aimantation de la particule est soit « bloquée » dans une direction lorsque  $\tau \geq t_m$ , soit elle fluctue aléatoirement lorsque  $\tau \ll t_m$  (superpa-



ramagnétisme). Ce temps de relaxation  $\tau$  dépend de la température et de l'énergie de barrière  $E_B$  qui sépare les différents états stables d'aimantation (équ. 2.4).

Dans le cas d'une particule d'anisotropie uniaxiale ayant son axe de facile aimantation désorienté d'un angle  $\psi$  par rapport au champ magnétique, l'expression de la barrière d'énergie  $E_B(h_t, \psi)$  peut être approchée par la formule de PFEIFFER :

$$E_B(h_t, \psi) = KV \left( 1 - \frac{h_t}{h_c(\psi)} \right)^{\kappa(\psi)} \quad (3.11)$$

où  $h_c(\psi) = [\cos^{2/3} \psi + \sin^{2/3} \psi]^{-3/2}$  et  $\kappa(\psi) = 0.86 + 1.14h_c(\psi)$ ,  $K$  est la constante d'anisotropie uniaxiale,  $V$  est le volume de la particule et  $h_t$  est le champ magnétique total normalisé par rapport au champ d'anisotropie  $H_a = 2K/\mu_0 M_s$ .  $h_c(\psi)$  correspond au champ réduit pour lequel la barrière d'énergie s'annule.

Lorsque le temps de relaxation  $\tau$  est supérieure au temps de mesure  $t_m$  (soit  $E_B > 25k_B T$ ), la particule est bloquée et la probabilité  $P$  que son aimantation se retourne après un temps  $t_m$  est donnée par la relation suivante (modèle de NÉEL-BROWN) :

$$P = 1 - \exp(-t_m/\tau) \quad (3.12)$$

D'un point de vue pratique, la probabilité  $P$  de renversement de l'aimantation est calculée à partir de l'équation 3.12 et la transition d'un minimum vers l'autre est acceptée si  $P > x$  avec  $x$  un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Lorsque le renversement est accepté, la nouvelle direction de l'aimantation est déterminée en minimisant l'énergie totale de la particule par la méthode de NEWTON-RAPHTON.

Lorsque le temps de relaxation est très inférieur au temps de mesure, les particules sont superparamagnétiques et leur comportement est simulé à l'aide d'un algorithme standard de METROPOLIS. L'énergie de chaque particule est alors calculée à partir de la formule suivante :

$$E = KV \sin^2 \theta - \mu_0 \vec{H}_t \cdot \vec{M}V \quad (3.13)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'aimantation et l'axe d'anisotropie,  $\vec{H}_t$  est le champ magnétique total qui tient compte du champ dipolaire créé par les particules voisines. L'algorithme procède à une légère modification aléatoire de la direction de l'aimantation qui est autorisée avec une probabilité  $\min[1, \exp(-\Delta E/kT)]$  où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre l'ancienne et la nouvelle direction de l'aimantation (calculée à partir de l'équation 3.13). Après un certain nombre de ce processus, l'équilibre thermique est atteint. Cependant, pour les particules superparamagnétiques présentant une barrière d'énergie relativement importante, cette approche demande un nombre de pas trop important pour que l'équilibre soit atteint.

Une meilleure approche, pour des barrières d'énergie comprises entre 3 et  $25k_B T$ , consiste à considérer la particule comme un système à deux états, avec une distribution de la direction d'aimantation localisée dans un des deux minimums d'énergie  $E_1$  et  $E_2$ . La probabilité  $p_i$  que l'aimantation soit dans le minimum local d'énergie  $E_i$  est donnée par :

$$p_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)} \quad (3.14)$$

L'utilisation d'un algorithme de Monte Carlo et de cette probabilité  $p_i$  permet de générer facilement la bonne population dans chacun des deux états.

Pour plus de détail concernant l'algorithme, le lecteur peut se reporter à l'article de CHANTRELL *et al.* [121].

Dans l'algorithme que nous avons élaboré pour la simulation des cycles d'aimantation, seules des variables adimensionnelles sont utilisées, par exemple le rapport entre une grandeur et sa valeur moyenne. Ainsi, la valeur moyenne de l'anisotropie effective (ou du volume des particules) n'apparaît pas explicitement dans l'algorithme. Les variables adimensionnelles utilisées dans l'algorithme sont les suivantes :

- le volume adimensionnel :  $V^* = V / \langle V \rangle$  où  $\langle V \rangle$  est le volume moyen des particules ;
- l'anisotropie adimensionnelle :  $K^* = K / \langle K \rangle$  où  $\langle K \rangle$  est la constante d'anisotropie moyenne des particules ;
- la température adimensionnelle :  $T^* = T / T_B$  où  $T_B = 25 \frac{\langle K \rangle \langle V \rangle}{k_B}$  est la température de blocage ;
- le champ magnétique adimensionnel :  $H^* = H / H_A$  où  $H_A = 2 \frac{\langle K \rangle}{\mu_B \langle M \rangle}$  est le champ d'anisotropie.

Ainsi, les seuls paramètres accessibles par l'intermédiaire de la simulation sont les suivants :

- le paramètre  $\sigma_V$  de la distribution volumique (loi log-normale)
- le paramètre  $\sigma_K$  de la distribution de la constante d'anisotropie (loi log-normale)
- le champ d'anisotropie  $H_A$
- la température de blocage  $T_B$

La minimisation de l'erreur entre les données expérimentales et la simulation donne donc accès, en plus des dispersions de la constante d'anisotropie et du volume, au champ d'anisotropie  $H_a$ . Il est alors possible de déterminer la valeur moyenne de la constante d'anisotropie  $\langle K \rangle$  à partir de la relation :

$$\langle K \rangle = \frac{\mu_B H_a \langle M \rangle}{2}$$

Il faut cependant connaître la valeur de l'aimantation volumique moyenne  $\langle M \rangle$  des particules. Or, celle-ci est difficile à déterminer précisément à partir du moment magnétique mesuré car la mesure de la masse de particules dans l'échantillon n'est pas aisée. Il y a, en effet, une proportion massique non négligeable de matière organique (de l'ordre de 30%) et du fait des faibles masses utilisées (de l'ordre de 0.1 à 0.2 mg), la précision sur la masse de l'échantillon n'est pas très bonne (environ 10% avec une balance précise à 0.01 mg). De plus, pour passer de l'aimantation massique (emu/g) à l'aimantation volumique (emu/cc), il faut également connaître la densité volumique des particules de FePt qui change avec la composition de l'alliage FePt (une valeur de 14 g/cc a été utilisée). Ces difficultés nous ont conduit à estimer la constante d'anisotropie, non pas à partir des simulations des cycles d'hystérésis, mais à partir de la température de blocage mesurée lors des procédures ZFC-FC (équ. 3.9 du §3.4.2).



## Chapitre 4

# Propriétés physiques de nanoparticules de FePt : une étude comparative

Nous avons vu au paragraphe §1.1.3 que les nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique présentent une alternative intéressante pour l'élaboration de média à ultra haute densité de stockage.

Cependant, une connaissance approfondie des propriétés structurales et magnétiques de ces nanoparticules de FePt est nécessaire avant de pouvoir envisager de les utiliser dans un dispositif quelconque. C'est un des objectifs que nous nous sommes fixés dans cette étude.

Parmi les nombreux protocoles de synthèses publiés (cf. §2.4.2) que nous avons étudié pendant cette thèse, nous en avons retenu quatre qui ont constitué la base de nos travaux de synthèse, et des développements, pour certaines synthèses, que nous avons pu apporter. Pour chaque protocole, nous avons étudié en détail les propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules.

Les synthèses chimiques ont été réalisées au Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride du CEA Grenoble, une partie par Pierre MARCOUX puis par Virginie MONNIER pendant leur post-doctorat, et l'autre partie par moi-même.

Nous allons maintenant décrire les différentes synthèses que nous avons étudiées et présenter les résultats relatifs aux propriétés structurales et magnétiques. Nous dégagerons ensuite de ces résultats un modèle de croissance commun à toutes ces synthèses. Enfin nous discuterons de l'influence de la quantité de ligands sur les propriétés structurales des nanoparticules et enfin nous conclurons.

### 4.1 Protocole A : $Fe^0$ $Pt^{2+}$ *dioctylether*

#### 4.1.1 Description du protocole de synthèse

Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire les résultats de S. SUN *et al.*. Cette synthèse est basée sur la décomposition à haute température d'un com-

posée organométallique, le pentacarbonyle de fer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , et la réduction d'un sel de platine, l'acétylacétonate de platine  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , par un diol, le 1,2-hexadecanediol. Cette réaction a lieu dans un solvant organique aprotique et apolaire, le dioctylether, en présence de stabilisants (l'acide et l'amine oléique). Ce protocole<sup>1</sup>, que nous appellerons dans la suite  *$\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether*, permet d'obtenir des nanoparticules de FePt dont la composition élémentaire des nanoparticules est contrôlée par le rapport des concentrations des précurseurs de fer et du platine. Cependant, la température de réaction étant supérieure à la température d'ébullition du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (103°C), celui-ci est sous forme gazeuse et une partie seulement du fer est incorporée dans les particules de FePt. Cela implique l'utilisation d'un excès de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  par rapport au  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . Par exemple, il faut un rapport 2 entre ces deux précurseurs pour obtenir l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  [76]. Concernant le contrôle de la taille, la méthode préconisée par S. SUN *et al.* consiste à produire dans un premier temps des particules de 3 nm puis à ajouter une quantité supplémentaire des deux précurseurs pour obtenir des nanoparticules jusqu'à 10 nm de diamètre. Nous avons pourtant constaté, que du fait des risques de nucléation liés à l'ajout des précurseurs à haute température, cette méthode pour augmenter la taille des nanoparticules peut donner des distributions de taille très large.

#### 4.1.2 Propriétés structurales

La structure de particules de taille nanométrique est fortement affectée par des effets de surface. Afin de minimiser son énergie, la nanoparticule va adopter une structure cristalline, une distance interatomique et une morphologie (facettée par exemple) qui peut être très différente du matériau massif. Par ailleurs, les propriétés magnétiques sont fortement liées à la structure. Une bonne connaissance de cette dernière est nécessaire à des calculs théoriques ou de modélisations du magnétisme des nanoparticules.

L'objectif de ce paragraphe est de décrire de façon détaillée les caractéristiques structurales des nanoparticules de FePt. Pour cela, nous avons étudié leur structure au travers de deux techniques, la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction des rayons X (DRX).

#### Étude par microscopie électronique en transmission

Une description du principe de la microscopie électronique en transmission est présenté dans le chapitre 3.2. On y décrit également la préparation des échantillons et les méthodes d'analyse des images de microscopie.

**Distribution de taille des nanoparticules** Dans un premier temps, nous nous sommes intéressé à des informations relatives à la morphologie des nanoparticules, notamment la distribution en taille.

Sur la figure 4.1 est présenté la distribution de taille des nanoparticules de FePt

---

<sup>1</sup> Voir le paragraphe §3.1.2 pour une description détaillée du protocole

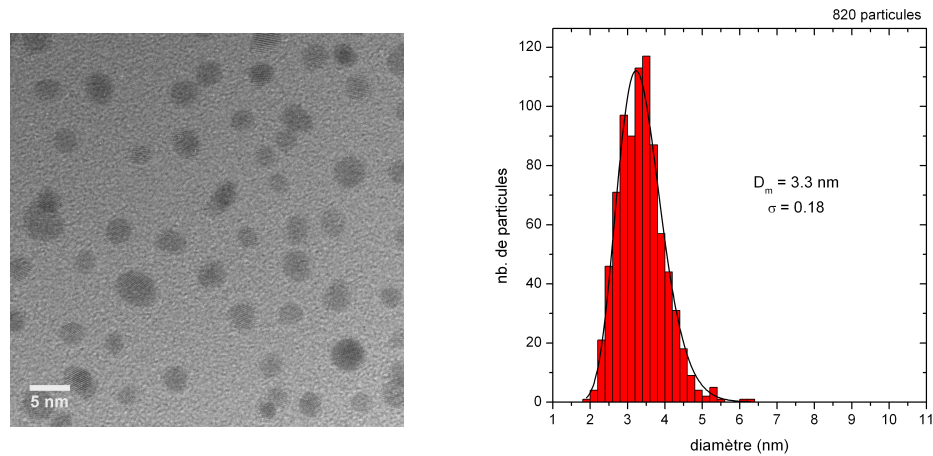
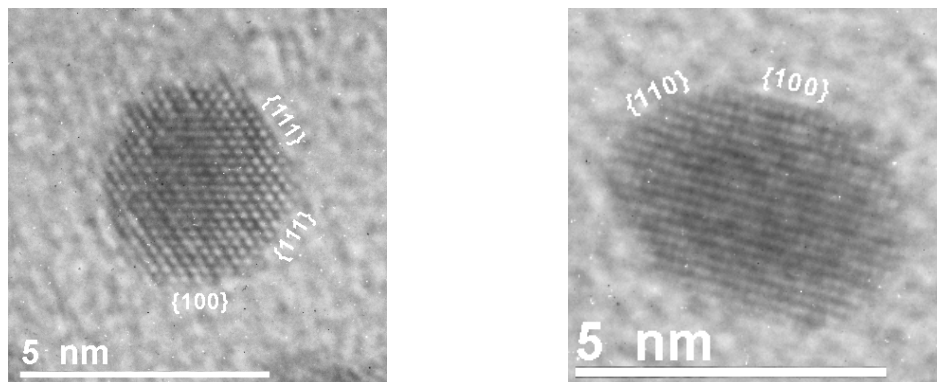


FIG. 4.1 – Cliché de microscopie électronique en transmission obtenu sur un dépôt de nanoparticules de FePt et distribution de tailles correspondant.

obtenue à partir de l'analyse statistique de nombreux clichés de microscopie électronique en transmission (un de ces clichés est présenté sur cette même figure). Le diamètre médian des particules pour cette synthèse est de 3.3 nm ce qui est assez proche de la taille obtenue par SUN *et al.* (3.5 - 4 nm), contrairement à la dispersion ( $\sigma = 0.13$ ) qui est beaucoup plus importante dans notre cas que dans le papier qui nous a inspiré. En effet, SUN *et al.* annonce une dispersion inférieure à 5% soit près de 4 fois plus faible. Comme cette synthèse a été réalisée de nombreuses fois avec à chaque fois des résultats identiques, cette différence peut être dû à des conditions expérimentales différentes de celles de S. SUN. Il est également possible que ce dernier ait procédé à un tri en taille afin de diminuer la dispersion en taille.

#### Microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR)

En plus des informations liés à la distribution en taille des particules, la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution nous donne accès à la structure cristallographique de nanoparticules uniques.



(a) observé suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  (b) observé suivant la direction  $\langle 001 \rangle$

FIG. 4.2 – Clichés de microscopie haute résolution de nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether.

La figure 4.2 présente deux particules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether dont les orientations cristallographiques sont respectivement  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$ . On distingue nettement les plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la structure cubique faces centrées. La transformée de FOURIER d'une particule orientée suivant la direction  $[110]$  (Fig. 4.3 (a)) permet de vérifier que la structure cristalline des particules est bien la structure cubique faces centrées. En effet, nous avons pu identifier que les maxima d'intensités visibles sur la transformée de Fourier, correspondent bien aux plans de diffraction (111) et (200). L'angle entre les plans  $(\bar{1}11)$  et  $(1\bar{1}1)$  est d'environ  $71^\circ$  et un angle de  $54.5^\circ$  est constaté entre les plans  $(\bar{1}11)$  et  $(002)$ , ce qui est très proche des valeurs du matériau massif cristallisant dans la structure cfc (respectivement  $70.5^\circ$  et  $54.7^\circ$ ). De plus, le carré du rapport des distances inter-réticulaires obtenues ( $2.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$  et  $1.87 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ) donne approximativement  $4/3$ , ce qui confirme que ces distances correspondent respectivement aux plans  $\{111\}$  et  $\{002\}$ . Comme aucune des distances inter-réticulaires mesurées ne correspond aux plans  $(001)$  ou  $(110)$  de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ , nous pouvons en conclure que les particules cristallisent dans la phase chimiquement désordonnée. Par contre, on ne peut pas tirer de conclusion excessive à partir de la valeur du paramètre de maille déduit des distances inter-réticulaires  $d_{(111)}$  et  $d_{(200)}$  ( $3.76 \text{ \AA}$ ) puisque le microscope n'a pas été calibré. Une manière simple de le calibrer est d'introduire sur la grille de TEM, contenant les nanoparticules de FePt, des nanoparticules d'or dont la distance des plans  $\{111\}$  ( $d = 2.3547 \text{ \AA}$ ) sert d'étalon. Ceci a été fait pour quelques échantillons et la valeur du paramètre de maille ainsi obtenu et de l'ordre de  $3.88 \text{ \AA}$ , valeur en accord avec celle déterminée en diffraction de rayon X.

Dans le cas d'une particule orientée suivant la direction  $[001]$ , les plans visibles sont les plans  $(200)$  et  $(020)$  dont les valeurs des distances inter-réticulaires données par la transformée de FOURIER sont :  $d_{(200)} = d_{(020)} = 1.87 \pm 0.04 \text{ \AA}$  (voir 4.3 (b)). On distingue également sur la transformée de FOURIER le plan  $(\bar{2}20)$  dont la distance est  $d_{(\bar{2}20)} = 1.31 \pm 0.04 \text{ \AA}$ . Des mesures de distances inter-réticulaires à partir de nombreuses particules d'une même image où les plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  étaient visibles ont donné les valeurs moyennes suivantes :  $d_{(111)} = 2.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$  et  $d_{(200)} = 1.86 \pm 0.03 \text{ \AA}$  avec un écart-type inférieur à la barre d'erreur, ce qui montre que toutes les particules ont la même structure cristallographique.

Les images haute résolution montrent clairement que les particules présentent des facettes. Cette observation implique que les particules se présentent sous la

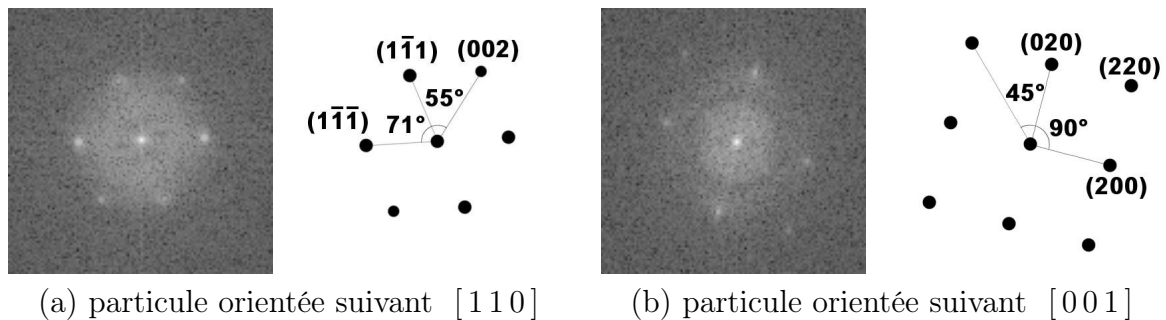


FIG. 4.3 – Transformée de FOURIER des clichés de la figure 4.2.

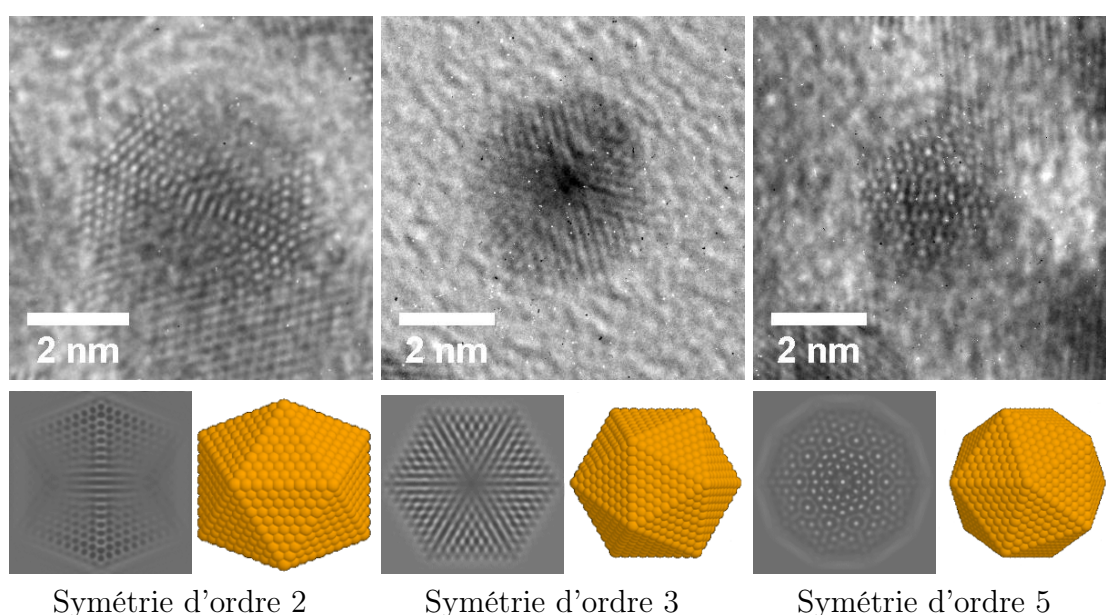


FIG. 4.4 – Clichés haute résolution de nanoparticules de forme icosaédrique vues suivant différentes directions. Les images TEM simulées avec le logiciel JEMS et les schémas correspondant à ces directions d'observation sont également donnés.

forme de polyèdres. Comme la plupart des facettes des particules correspondent aux familles de plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  (fig. 4.2), cela laisse supposer que les particules sont majoritairement des octaèdres tronqués ou des cuboctaèdres (voir figure 2.5 du chapitre 2.2). Si la majorité des particules sont des octaèdres tronqués, certaines sont de forme icosaédrique (fig 4.4). En effet, les images METHR de particules icosaédriques simulées à l'aide du logiciel JEMS, algorithme de calcul multicouche développé par P. STADELMANN de l'EPFL à Lauzanne, sont en très bon accord avec les images expérimentales. Toutes ces observations viennent confirmer les résultats obtenus par Z.R. DAI concernant la morphologie des particules de FePt synthétisées chimiquement par le protocole  $Fe^0$   $Pt^{2+}$  dioctylether [122], bien que nous n'ayons pas observé de décaèdres.

Ces nanoparticules de FePt présentent également des défauts de surface, comme des faces incomplètes. Ces défauts sont nettement visibles sur les facettes  $\{111\}$  de la particule montrée sur la figure 4.5a), où les marches atomiques sont indiquées par les flèches blanches. Bien que la formation de facettes soit le mécanisme le plus favorable pour minimiser l'énergie de surface, la cinétique de la réaction influence également la forme des particules. En principe, il est attendu que la majorité des défauts structuraux soient supprimés pendant la phase de reflux ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) qui suit la croissance des particules [69], mais quelques particules présentent encore des défauts tels que des macles (Fig. 4.5c), où le plan de macle est indiqué par une ligne blanche. L'étude statistique de plusieurs dizaines de particules où des plans atomiques étaient visibles, nous a permis d'estimer la proportion de particules présentant des défauts structuraux visibles à environ 10% pour l'ensemble des échantillons. Cette faible proportion de nanoparticules macles est confirmé par les mesures de diffraction en rayon X, qui montrent que la longueur de cohérence (taille du domaine diffrac-



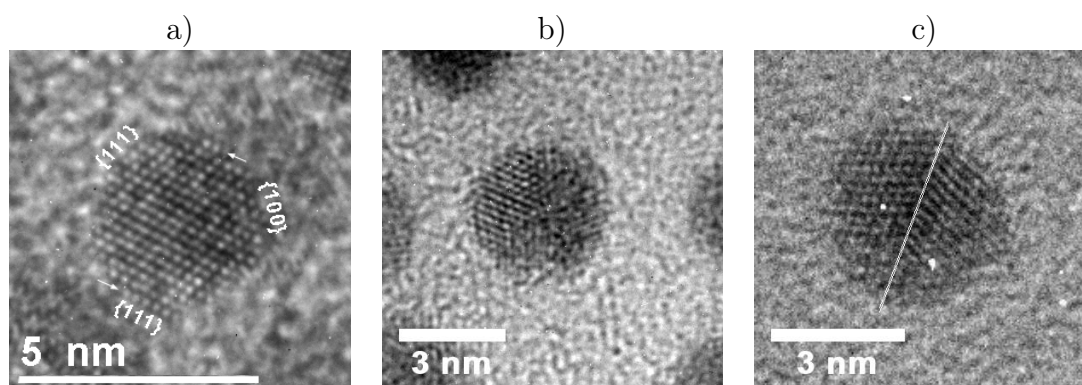


FIG. 4.5 – Clichés haute résolution de nanoparticules présentant des défauts structuraux : a) faces incomplètes (repérées par des flèches blanches), b) particule mal cristallisée et c) une macule (Le plan de macule est représenté par une ligne blanche). Les nanoparticules présentant des fautes sont minoritaires et représentent moins de 10% de l'ensemble des nanoparticules.

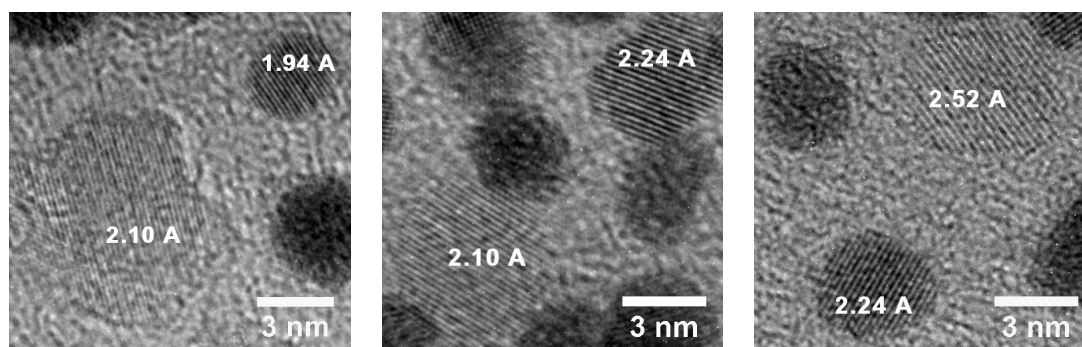


FIG. 4.6 – Clichés haute résolution de nanoparticules d'oxyde de fer présents dans certains échantillons synthétisés à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Les nombres reportés sur la figure correspondent aux distances inter-réticulaires mesurées ( $\text{FePt}$  : 1.94 Å (111) et 2.24 Å (200), oxyde de fer : 2.10 Å (220) et 2.52 Å (311)).

tant) des nanoparticules est très proche du diamètre mesuré à partir des images de microscopie électronique (cf §4.1.2).

Nous pouvons noter que pour quelques échantillons obtenus avec ce protocole, nous avons observé une faible proportion de particules d'oxyde de fer dont la phase est soit la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) soit la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En effet, les distances mesurées correspondent aux plans  $\{220\}$  et  $\{311\}$  de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (voir fig. 4.6). Cependant, il est très difficile de distinguer la maghémite de la magnétite tant leurs structures cristallines sont similaires. Seul le paramètre de maille diffère légèrement, 8.351 Å pour la maghémite et 8.396 Å pour la magnétite, mais la précision obtenue en METHR n'est pas suffisante pour conclure. Nous avons essayé d'estimer la proportion de particules de fer dans ces échantillons à partir des images MET. Cette étude étant très locale, le rapport estimé peut ne pas être représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Nous obtenons une taille moyenne pour les particules d'oxyde de fer d'environ 8.2 nm et une proportion représentant

environ 2% du nombre total de particules. Cela représente un pourcentage massique d'oxyde de fer d'environ 7%<sup>2</sup>.

**Conclusions** Cette étude de microscopie électronique en haute résolution nous apprend que les nanoparticules cristallisent dans la phase chimiquement désordonnée cubique faces centrées, phase métastable à température ambiante. Ce résultat, similaire à celui obtenu par d'autres équipes, suggère des vitesses de réactions trop élevées pour que les particules atteignent la phase  $L1_0$  thermodynamiquement stable. Nous avons également montré que la majorité des particules présentent des facettes (111) et (200) et sont donc des octaèdres tronquées. Seules quelques particules ont été identifiées comme ayant une structure icosaédrique. Les nanoparticules de FePt synthétisées par la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether sont très bien cristallisées, bien que certaines nanoparticules présentent des défauts structuraux tels que des macles.

Certains échantillons présentent un mélange de nanoparticules de FePt et d'oxyde de fer, que l'on a identifié comme étant soit la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), soit la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La proportion d'oxyde de fer représente environ 2% du nombre total de particules. Du fait de leur taille élevée, environ 8 nm, ces particules d'oxyde de fer sont facilement séparées des particules de FePt, beaucoup plus petites, par un processus de tri en taille<sup>3</sup>. Toutefois, dans la majorité des échantillons préparés avec ce protocole, nous n'observons pas de particules d'oxyde de fer. Comme un excès de précurseur de fer est utilisé, il est possible que l'introduction accidentelle d'une infime quantité d'air puisse oxyder une faible partie du fer et conduire à la formation de ces particules d'oxyde de fer.

### Étude de la composition par micro-analyse X et ICP-AES

La composition élémentaire  $x$  de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  joue un rôle prépondérant dans les propriétés structurales et magnétiques qui peuvent être obtenues. En effet, la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ , très intéressante d'un point de vue magnétique, n'est thermodynamiquement stable que pour une composition en fer variant de 44 à 63%. Les propriétés magnétiques, telles que la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, varient énormément dans cet intervalle de composition. La connaissance de cette dernière est donc primordiale.

Pour cela, nous avons utilisé et combiné plusieurs techniques : la micro-analyse X par sonde électronique (Microscope électronique à balayage muni d'un EDS) et l'analyse massique élémentaire (ICP-AES). Cette dernière technique permet une mesure directe de la masse de chaque élément analysé mais requiert une grande quantité de matière (plusieurs dizaines de mg) et est destructive. En effet, cette méthode permet d'analyser les éléments organiques tel que le carbone, l'hydrogène ou l'azote, par transformation en gaz qualifiables et quantifiables. Les éléments inorganiques

<sup>2</sup> L'estimation du pourcentage massique d'oxyde de fer a été calculé par la formule suivante :  $\frac{m_{\text{ox}}}{m_{\text{FePt}}} = \frac{N_{\text{ox}}}{N_{\text{FePt}}} \left( \frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{FePt}}} \right)^3 \frac{\rho_{\text{ox}}}{\rho_{\text{FePt}}}$  avec  $\rho_{\text{FePt}} = 14 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{\text{ox}} = 5 \text{ g.cm}^{-3}$

<sup>3</sup> Le tri en taille consiste à ajouter, à la solution contenant les particules, une faible quantité d'un solvant polaire, tel que l'éthanol, dans lequel les particules ne sont pas solubles, puis de centrifuger pour faire précipiter les plus grosses particules présentes dans la solution.

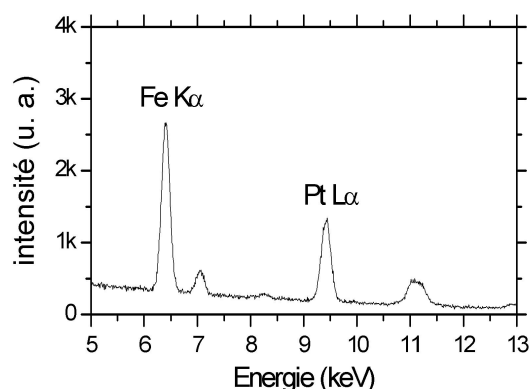


FIG. 4.7 – Analyse EDX pour des nanoparticules de FePt. Le pourcentage atomique de fer déduit de cette mesure est 49%.

TAB. 4.1 – Composition élémentaire des nanoparticules de FePt déterminée par analyse massique élémentaire et microanalyse X. Les particules de FePt représente 73% de la masse totale de l'échantillon. Nous pouvons remarquer que ces deux méthodes donnent des résultats très similaires (à quelques % près).

Composition précurseurs	EDX $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$	ICP-AES (% massique)					$\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$
		Fe %	Pt %	C %	H %	N %	
$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$	16.68	56.52	13.44	2.23	<0.1	<b><math>\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}</math></b>

sont détectés et quantifiés à partir des longueurs d'onde émises lorsque l'échantillon est introduit dans un plasma. Cette analyse a été sous-traitée au le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Pour les mesures EDX que j'ai réalisé sur le microscope électronique à balayage JEOL JSM-840A (tension d'accélération des électrons de 20 kV), une couche épaisse de particules (de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ ) déposées sur Si a été utilisée. La composition des nanoparticules est déterminée à partir du spectre en énergie (cf. fig. 4.7) par un logiciel d'analyse (SAMx IDFix) utilisant les facteurs de correction du modèle PAP (modèle introduit par J-L. POUCHOU et F. PICHOU en 1991) ainsi que des standards pour le silicium, le fer et le platine (la précision sur la mesure est alors de l'ordre de 1 à 2%).

Ces analyses, qui permettent de déterminer la composition chimique des particules de FePt, ne sont pertinentes que si l'échantillon étudié ne contient pas de Fe ou de Pt sous forme moléculaire (par exemple des précurseurs n'ayant pas réagi). Les étapes de purification qui suivent la synthèse (cycles de précipitation-solubilisation), et qui permettent de récupérer seulement les particules, sont donc très importantes.

Les résultats de l'analyse massique élémentaire et de la microanalyse X des échantillons synthétisés à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether sont présentés dans le tableau 4.1.

Pour les nanoparticules synthétisées à partir de ce protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, nous trouvons une composition proche de la stœchiométrie ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), ce qui correspond bien à celle attendue avec un rapport molaire  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$  égal à 2 [76]. Dans cette publication, S. SUN *et al.* attribuent la perte de près de la moitié du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  au fait qu'il est à l'état gazeux pendant la réaction. Ils supposent que la formation de cette phase gazeuse conduit à une lente décomposition du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Tout le fer n'a donc pas le temps de réagir dans l'intervalle de temps que dure la synthèse et doit être mis en excès par rapport au  $Pt(acac)_2$  pour obtenir des particules proche de la composition  $Fe_{50}Pt_{50}$ . Sur la base de nombreuses synthèses, dont nous discuterons au paragraphe §4.5, nous pensons que si une partie du fer ne réagit pas, c'est également à cause de la forte interaction entre l'acide oléique et le fer ce qui ralenti fortement sa réactivité.

Les pourcentages massiques de carbone, hydrogène, et azote ont été déterminé par ICP-AES. On remarque que l'alliage  $FePt$  ne représente qu'environ 70% de la masse totale des particules. Une grande partie du reste de la masse est attribuée aux surfactants (acide et amine oléique) présents à la surface des nanoparticules. Concernant l'oxygène, il ne peut pas être quantifié par cette méthode puisque l'analyse est basée sur la combustion de l'échantillon en présence d'oxygène. La somme des pourcentages massiques des différents éléments (H, C, N, Fe, Pt) étant inférieure à 100, la différence peut être attribuée à l'oxygène. A l'aide des pourcentages massiques des éléments carbone, hydrogène, azote et oxygène on peut estimer la quantité d'acide et d'amine oléique qui recouvrent la surface des particules. On remarque que la quantité d'azote est inférieure au seuil de détection qui est de 0.1%. La faible quantité d'azote implique qu'il y a très peu d'amine oléique (seule molécule contenant de l'azote) à la surface des particules. Si on suppose que le pourcentage massique de l'azote est, au maximum, de 0.09 % alors une partie du carbone et de l'hydrogène restant peut être attribué à l'acide oléique. On obtient alors qu'il y a environ 10 fois plus d'acide oléique que d'amine oléique à la surface des particules. Toutefois, nous observons un excès d'hydrogène et d'oxygène et dans une hypothèse extrême attribuant tout l'hydrogène restant à de l'eau, il resterait encore environ 78% de la quantité d'oxygène initiale sans origine définie. Notons cependant que cet excès d'oxygène pourrait provenir, comme nous le verrons dans l'étude en FTIR, de l'éthanol utilisé pour la purification.

D'après la théorie sur la stabilité des complexes acides/bases développée par R. PEARSON, on peut considérer que les groupements amine de l'amine oléique et carboxylate de l'acide oléique se lient respectivement au platine et au fer<sup>4</sup> [123]. La très faible quantité d'amine, par rapport à l'acide oléique, présent à la surface des particules suggère donc que celle-ci est constituée principalement de fer. Ce résultat sera également confirmé par spectroscopie infrarouge (FTIR) qui permet l'étude des molécules organiques présentes à la surface des nanoparticules.

### Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Nous avons réalisé des mesures d'absorption infrarouge (FTIR) afin d'étudier les molécules organiques adsorbées à la surface des particules. Ces mesures ont été réalisées sur un spectromètre Paragon 500 Perkin-Elmer en mode *Attenuated Total Reflexion* (ATR). Ce mode permet d'effectuer une analyse de la surface de l'échantillon. Les spectres infrarouge ont été mesurés sur un dépôt de particules obtenu

<sup>4</sup> La règle établie concernant la stabilité des complexes acide-base est la suivante : un acide dur (mou) se lie préférentiellement à une base dure (molle). L'ion carboxylate (base dure) se liera donc de préférence à un ion  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  (acide de LEWIS dur) plutôt qu'à un ion  $Pt^{2+}$  (acide mou).

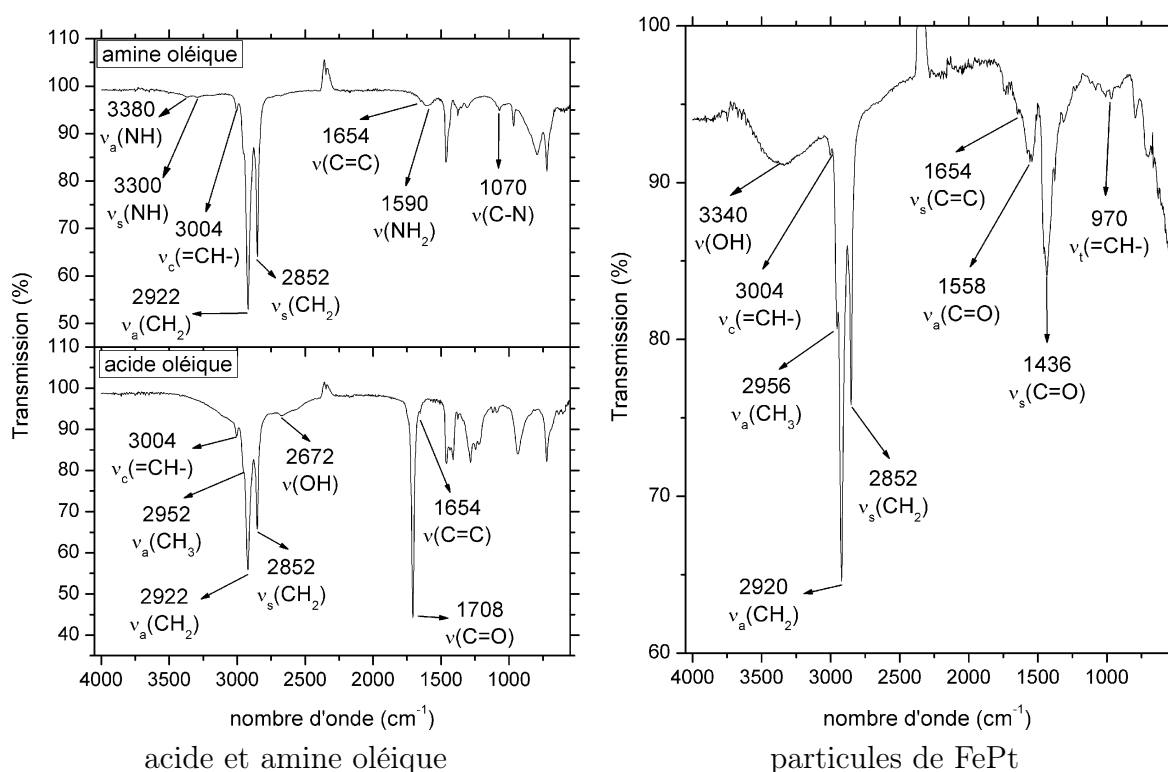


FIG. 4.8 – Spectres infrarouge (FTIR) de l'acide et de l'amine oléique ainsi que pour des nanoparticules de FePt issues de la synthèse  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. On peut remarquer l'importante modification de la fréquence de vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  de l'acide oléique fixé à la surface des particules.

après évaporation d'une goutte de la solution contenant les particules. Les spectres obtenus sont montrés figure 4.8. Le tableau 4.2a) rassemble la liste des principaux pics d'absorption de l'acide et de l'amine oléique.

Pour l'acide et l'amine oléique, on remarque la présence de 2 pics intenses entre 2850 et 2950  $\text{cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques des liaisons  $\text{CH}$  de la chaîne saturée. L'acide et l'amine oléique comportent une double liaison sur le 9<sup>ème</sup> carbone. La conformation *cis* de cette liaison est caractérisée par un pic à 3004  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas de l'acide oléique, la liaison  $\text{C}=\text{O}$  donne lieu à un pic très intense à 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics caractéristiques (1590 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) du groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) de l'amine oléique sont au contraire beaucoup plus faible. Enfin, pour l'acide oléique, on remarque l'absence du large pic à 3400  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $\text{O}-\text{H}$ . On note cependant, la présence d'un pic à 2672  $\text{cm}^{-1}$ , qui peut être attribué à la liaison  $\text{O}-\text{H}$  fortement modifiée par la dimérisation des acides. Ce phénomène de dimérisation n'apparaît pas quand l'acide oléique est en solution.

Les principaux pics d'absorption infrarouge des molécules adsorbées à la surface des nanoparticules sont rassemblés dans le tableau 4.2b). Les pics intenses caractéristiques des liaisons  $-\text{CH}_2$  confirment la présence de molécules carbonées à la surface des particules. La première différence avec le spectre de l'acide oléique seul est la disparition du pic à 1708  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $-\text{C}=\text{O}$  sur le spectre infrarouge des nanoparticules. Cela peut être attribué à une forte liaison entre la

TAB. 4.2 – Liste des principaux pics d'absorption : a) de l'acide et de l'amine oléique, b) des molécules adsorbées à la surface des nanoparticules de FePt.

a) Amine oléique et acide oléique			b) Surface des nanoparticules		
liaison	nb. d'onde ( $cm^{-1}$ )	référence	liaison	nb. d'onde ( $cm^{-1}$ )	référence
$\nu(C-N)$	1070	[124]	$\nu(-CH=)^a$	970	[125]
$\nu(NH_2)$	1590	[125]	$\nu_s(-C=O)$	1436	[125, 127, 126]
$\nu(-C=C)$	1654	[125]	$\nu_a(-C=O)$	1558	[125, 127, 126]
$\nu(-C=O)$	1708	[126]	$\nu(-C=C-)$	1654	[125]
$\nu(O-H)^a$	2672	[125]	$\nu_s(-CH_2)$	2852	[126, 125]
$\nu_s(-CH_2)$	2852	[125, 126]	$\nu_a(-CH_2)$	2920	[126, 125]
$\nu_a(-CH_2)$	2922	[125, 126]	$\nu_a(-CH_3)$	2956	[126, 125]
$\nu_a(-CH_3)$	2952	[125, 126]	$\nu(-CH=)^b$	3004	[125]
$\nu_c(-CH=)^b$	3004	[125]	$\nu(-O-H)$	3340	-
$\nu_s(NH)$	3300	[125]			
$\nu_a(NH)$	3380	[124]			

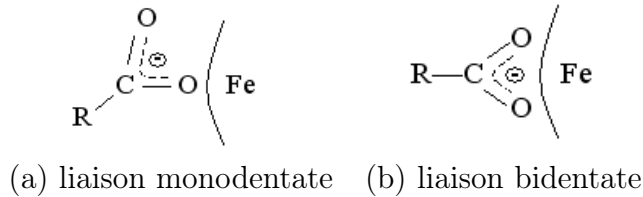
<sup>a</sup> Élongation d'acides dimérisés<sup>b</sup> Conformation *cis*

FIG. 4.9 – Types de liaison entre l'acide oléique et le fer à la surface de la particule de FePt

surface de la particule et le carboxylate de l'acide oléique. En effet, l'apparition de deux pics à 1558 et 1436  $cm^{-1}$  correspondant respectivement au mode symétrique et asymétrique de la liaison  $C=O$ , a été observé par G. KATABY pour des particules de fer recouvertes d'acides carboxyliques [126]. Si, dans le spectre, il n'y a que la présence du pic correspondant au mode symétrique alors les deux atomes d'oxygène sont liés de manière symétrique au fer : la liaison entre l'acide oléique et le fer est bidentate (Fig. 4.9 (b)). Par contre, si le spectre comporte à la fois les pics correspondant au mode symétrique et asymétrique de la liaison  $C=O$  alors la liaison est monodentate (Fig. 4.9 (a)). La présence de ces deux modes de vibrations implique que les carboxylates sont liés au fer à la surface des particules de façon monodentate ou qu'il y a un mélange de liaisons monodentates et bidentates.

On remarque une diminution relative du pic de la liaison *cis*  $-CH=$  (3004  $cm^{-1}$ ) par rapport aux pics des liaisons  $CH_2$  et  $CH_3$  et l'apparition d'une légère bande à 970  $cm^{-1}$  qui correspond à la configuration *trans* de la double liaison  $C=C$  de l'acide [125]. On a donc une isomérisation partielle pendant la synthèse des nanoparticules contrairement à SHUKLA qui observe une isomérisation complète de l'acide oléique. On observe aussi une large bande vers 3400  $cm^{-1}$  qui correspond à la liaison  $OH$ , ce qui tend à confirmer la présence d'éthanol qui était soupçonnée d'après les résultats

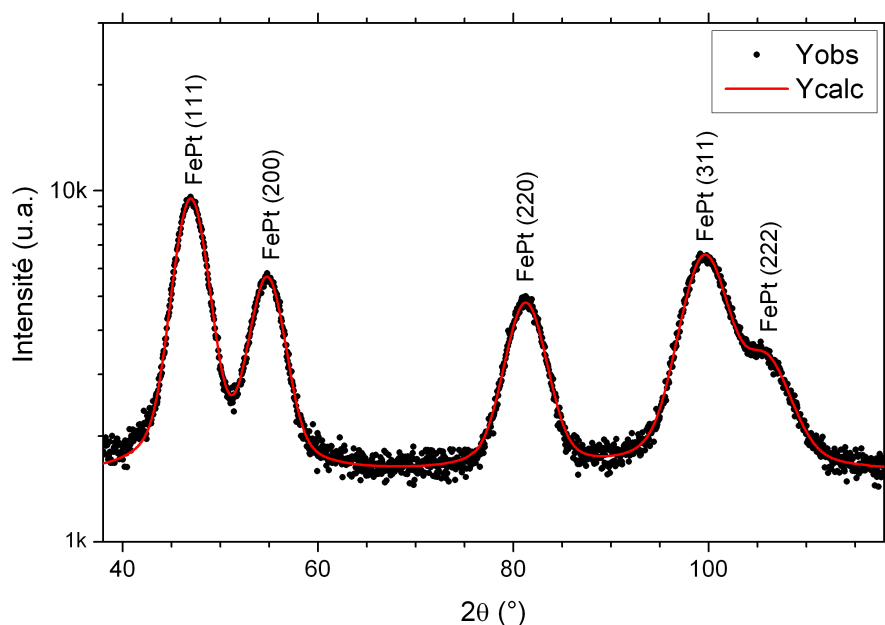


FIG. 4.10 – Diagramme de diffraction (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) de nanoparticules de FePt synthétisées à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Le diagramme de diffraction simulé (—) obtenu après minimisation de l'erreur par le logiciel FullProf est superposé aux points expérimentaux (●).

de l'analyse massique élémentaire. Enfin, on remarque l'absence des pics caractéristiques du groupement amine ce qui confirme les résultats de l'étude en ICP-AES quant à la très faible quantité d'amine oléique à la surface des nanoparticules. Toutefois, la présence du large pic à  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , qui peut « masquer » les pics de la liaison N-H situés au même endroit, ne permet pas d'être catégorique quant à l'absence d'amine oléique à la surface des nanoparticules.

En conclusion, l'étude en spectroscopie infrarouge des molécules adsorbées à la surface des particules montre que ces molécules sont principalement de l'acide oléique. L'acide oléique se liant de préférence au fer, nos résultats suggèrent que la surface des particules est majoritairement constituée de fer. De plus, le fort décalage observé dans la fréquence de vibration des liaisons C=O des molécules d'acide oléique fixées à la surface des particules indique une forte interaction entre l'acide oléique et le fer. Nous verrons au chapitre traitant des propriétés magnétiques des nanoparticules que cette forte interaction rend la surface non-magnétique.

## Diffraction de rayon X

La microscopie électronique nous a permis d'accéder à la morphologie et à la structure cristalline des nanoparticules de FePt. Afin de quantifier précisément des propriétés cristallographiques comme le paramètre de maille, nous avons utilisé la diffraction de rayon X (DRX). Une description de la technique de diffraction de rayons X, ainsi que les méthodes d'analyses sont données dans le paragraphe 3.3.2.

La figure 4.10 montre le diagramme de diffraction expérimental (●) et simulé

(–) des nanoparticules réalisées suivant le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctyléther. Les pics de diffraction sont identifiés comme étant les 5 premières réflexions de la structure cubique faces centrées de la phase chimiquement désordonnée du FePt (voir tableau 4.3). Pour tous les échantillons synthétisés à l’aide de ce protocole, aucun pic de surstructure n’a été identifié confirmant ainsi que les particules synthétisées par ce protocole sont chimiquement désordonnées. Ces résultats sont en accord, d’une part avec ceux de la microscopie électronique en transmission, et d’autre part avec ceux publiés par d’autres équipes travaillant sur le même protocole.

Afin de déterminer les données cristallographiques des nanoparticules de FePt à partir du diagramme de diffraction de rayons X, nous avons réalisé un ajustement de RIETVELD en utilisant le logiciel *FullProf*. Les résultats de l’ajustement de paramètres sont rassemblés dans le tableau 4.4.

En utilisant la loi de SCHERRER, on peut déduire le diamètre moyen des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics. On remarque que la taille des cristallites trouvée par cette méthode est très proche du diamètre moyen des nanoparticules obtenu d’après l’étude en microscopie électronique, respectivement 3.3 nm et 3.4 nm. Cependant, les tailles moyennes obtenues par microscopie et par diffraction n’ont pas la même signification. En effet, ces deux techniques ne donnent pas accès aux mêmes informations : la microscopie électronique en transmission permet de déterminer la taille des particules alors que la diffraction X donne accès à la taille moyenne des cristallites qui diffractent les rayons X. Ces deux valeurs sont identiques quand chaque particule est constitué d’un seul grain sans aucun défaut (tel qu’une macle, ...). Comme les images de microscopie électronique en haute résolution ont montré que la majorité des particules n’étaient constituées que d’un seul grain, le diamètre des cristallites est très proche de celui des particules.

Pour tous les échantillons obtenus avec le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, le paramètre de maille des nanoparticules de FePt est proche de 3.885 Å, valeur bien supérieure à celle de l’alliage désordonné (cfc)  $Fe_{50}Pt_{50}$  à l’état massif : 3.841 Å (voir tableau 4.3). Il est connu qu’une très petite particule peut présenter, par effet de taille, un paramètre de maille différent de celui du matériau massif (cf. §2.2.1). Ainsi, de nombreuses études ont montré que dans le cas de matériaux métalliques (ce qui est le cas du FePt) le paramètre de maille diminue avec la taille des particules. La différence que nous observons doit donc avoir une autre origine.

TAB. 4.3 – Listes des pics de diffraction de la phase chimiquement désordonnée du  $Fe_{50}Pt_{50}$ . Le paramètre de maille est  $a=3.841$  Å. Référence fiche PDF : 03-065-9122

h	k	l	d (Å)	$2\theta$ (°) <sup>a</sup>	Intensité (%)
1	1	1	2.218	47.578	100
2	0	0	1.921	55.520	45
2	2	0	1.358	82.401	22
3	1	1	1.158	101.137	21
2	2	2	1.109	107.556	6

<sup>a</sup> Valeurs calculées pour la longueur d’onde du cobalt  $\lambda = 1.789$  Å



TAB. 4.4 – *Données cristallographiques et valeurs ajustées des paramètres structuraux pour les nanoparticules de FePt (paramètres déterminés par FullProf à partir des diagrammes de diffraction données dans la figure 4.10).*

Phase	FePt (cfc)		
Groupe d'espace	$Fm-3m$ (225)	Param. maille (Å)	$a = 3.8851(18)$
Positions atomique		Long. cohérence $l_c$ (Å)	24.9(9)
Pt	4a (0, 0, 0)	$\varnothing$ cristallites <sup>a</sup> (Å)	33(1)
Fe	4a (0, 0, 0)	$R_p$ <sup>b</sup> (%)	6.14

<sup>a</sup> En supposant les cristallites de forme sphérique, leur diamètre est  $D = 4l_c/3$ .

<sup>b</sup> Facteur mesurant la qualité de l'ajustement :  $R_p = \sum_j |I_j(\text{obs}) - I_j(\text{calc})| / \sum_j |I_j(\text{obs})|$

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la dilatation de la maille que nous observons dans les nanoparticules de FePt. La première concerne l'insertion d'impuretés dans la maille cristalline du FePt. Ces impuretés pourraient être des éléments légers, tels que le C, O, puisque qu'ils sont présents en grande quantité, sous forme moléculaire, lors de la synthèse. Cette hypothèse n'a cependant pas été retenue car un tel effet n'est pas classique dans les particules obtenues par synthèse chimique. De plus, le supposer ne permettrait pas de rendre compte de manière cohérente de tous les résultats qui seront discutés dans la suite.

La deuxième hypothèse pour expliquer cette expansion du paramètre du maille dans les nanoparticules est la ségrégation de Fe en surface : le cœur serait alors riche en Pt ce qui provoquerait une dilatation de la maille du fait de la taille plus importante de l'atome de Pt par rapport au Fe. L'hypothèse d'une ségrégation a également été avancée pour expliquer les résultats obtenus (dont la dilatation de la maille cristalline) pour des agrégats de 3 nm de  $\text{Co}_3\text{Pt}$  : un cœur de composition proche de  $\text{CoPt}$  et une surface constitué de Co [128]. Nous verrons dans la suite que cette hypothèse de ségrégation du fer à la surface des particules est confirmée par d'autres mesures structurales et est en accord avec les mesures magnétiques.

Nous avons vu au chapitre 2.1.1, que l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  forme une solution solide et donc que la valeur du paramètre de maille suit approximativement une loi de VEGARD avec la composition  $x$ . À partir de l'étude de BONAKDARPOUR *et al.* sur la variation du paramètre de maille de nanoparticules d'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  (phase chimiquement désordonnée) en fonction de la composition (Fig. 2.3), nous pouvons estimer la composition moyenne des cristallites de FePt.

Nous obtenons ainsi la composition  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$  pour les cristallites de FePt alors que la composition globale des nanoparticules est  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Les différentes hypothèses pouvant expliquer ce résultat sont les suivantes :

- La composition des nanoparticules est effectivement  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ , et une grande quantité de fer se présente sous une autre forme (nanoparticules d'oxyde de fer,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  n'ayant pas réagit et présent dans la solution contenant les particules,...) ;
- Les atomes à la surface de la nanoparticule ayant un environnement très différent de ceux du cœur (moins d'atomes les entourent, les molécules organiques

présentes à la surface des particules peuvent modifier leurs arrangement), on peut supposer que la surface ne diffracte pas. Donc, si les informations fournies par la diffraction X proviennent du cœur cristallisé de la particule, on peut émettre l'hypothèse que la composition chimique n'est pas homogène au sein d'une même particule : un cœur riche en platine entourée d'une coquille riche en fer.

Concernant la première hypothèse, nous avons observé en MET des particules d'oxyde de fer seulement pour quelques échantillons, mais leur nombre est trop faible (6% en masse) pour expliquer la différence entre les deux compositions. En effet, nous pouvons estimer que ces particules d'oxyde de fer ne contribuent qu'à hauteur de 7% dans la concentration atomique en fer mesurée en EDX ou ICP-AES. Pour la majorité des échantillons, nous n'avons pas observé d'autre phase en diffraction de rayons X, ni de particules d'oxyde de fer en microscopie électronique en transmission. Les mesures EDX étant réalisées sur des dépôts épais de nanoparticules obtenus en évaporant le solvant de la solution contenant les particules de FePt, on peut supposer qu'une partie du fer provient de molécules organiques, contenant du fer, encore présentes dans la solution. Cependant, cela est peu probable car les nombreux cycles de précipitation/solubilisation effectués après la synthèse permettent de ne récupérer que les particules. De plus, nous verrons au chapitre 6.1 qu'un recuit sous vide à 650°C de l'échantillon A2 permet l'obtention de la phase L1<sub>0</sub>. Si on considère qu'il y a, d'une part des particules de Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub> et du fer sous une autre forme, il serait alors très surprenant que ce dernier puisse être intégré dans les particules de FePt pour ensuite former la phase L1<sub>0</sub>, laquelle n'est thermodynamiquement stable que pour une composition comprise entre 45% et 65% de fer.

En ce qui concerne la seconde hypothèse, notons que nous n'avons pas observé de coquille épaisse pour les nanoparticules de FePt. Cependant, il faut rappeler que la surface joue un rôle prépondérant lorsque les dimensions d'un objet atteignent le nanomètre. Par exemple, une particule, correspondant à un octaèdre tronqué de 3.3 nm de diamètre, peut contenir 1289 atomes, dont 502 atomes situés à la surface, soit près de 39% du nombre total d'atomes. Un calcul rapide montre que si la surface de cette particule est constituée à 80% d'atomes de fer, alors la composition atomique du cœur correspond à la celle estimée à partir de la loi de VÉGARD (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Donc, une surface riche en fer permet de compenser la déplétion en fer du cœur des particules de FePt. De plus, l'épaisseur de la coquille riche en fer, de l'ordre de 0.18 nm, est trop faible pour contribuer significativement en diffraction de rayons X, et donner suffisamment de contraste par rapport au cœur de la particule pour être visible en microscopie électronique en transmission.

Cette structure hétérogène - cœur pauvre en fer et surface riche en fer (fig. 4.11) - est cohérente avec les résultats précédents. En effet, à la fois l'analyse massique élémentaire et l'étude en infrarouge montrent que la surface des particules est principalement recouverte par de l'acide oléique. Cette molécule se liant préférentiellement au fer, ces résultats sont en accord avec l'existence d'une surface riche en fer pour les nanoparticules de FePt.

Ainsi, toutes les mesures (diffraction X, analyse massique élémentaire, spectroscopie infrarouge) semblent confirmer cette structure cœur-coquille. Afin de confir-

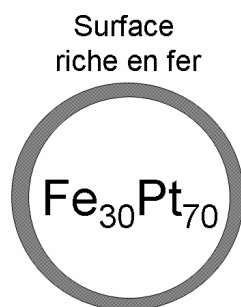


FIG. 4.11 – *Structure des nanoparticules de FePt de 3.5 nm de diamètre proposée sur la base des résultats de DRX et les mesures de composition globale par EDX : un cœur riche en platine ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) entouré d'une coquille riche en fer (environ 80% de fer).*

mer la présence de fer à la surface des particules et de connaître son état d'oxydation, nous avons mené une étude de spectroscopie de photoélectrons X.

### Mesures XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

L'étude de spectroscopie de photoélectrons X a été réalisée par Pierre DELICHÈRE de l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) du CNRS à Villeurbanne. L'énergie des photons incidents est 1486.6 eV (Aluminium). Les résultats de l'analyse XPS des nanoparticules de FePt sont rassemblés dans le tableau 4.5. On remarque en premier lieu, la très grande proportion de carbone et d'oxygène (89%) et l'absence d'azote. Ce dernier point est en accord avec l'analyse massique élémentaire. L'XPS étant une technique de surface, où seuls les premiers nanomètres de l'échantillon sont sondés, la part importante du carbone et de l'oxygène dans le signal XPS s'explique par la présence des surfactants à la surface des nanoparticules. Pour des particules de 3.4 nm, les libres parcours moyens des photoélectrons sont suffisants pour que toute la particule soit à priori sondée. Cependant, il y a une couche de stabilisants organiques à la surface des particules, laquelle peut contribuer à masquer une partie du volume des particules. Nous constatons que la composition chimique de la surface des nanoparticules obtenue en XPS est très proche de la composition globale mesurée en analyse élémentaire massique ( $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$ ). Néanmoins, l'énergie de liaison du fer ( $\text{Fe } 2p_{3/2} = 711 \text{ eV}$ ) indique que tout le fer sondé est présent sous la forme oxydée  $\text{Fe}^{3+}$  alors que le platine est présent sous forme métallique. Ce résultat pourrait sembler en contradiction avec les conclusions obtenues par DRX, puisque d'une part, le cœur cristallisé contient à la fois du platine et du fer métallique ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) et d'autre part, aucune phase d'oxyde de fer n'a été observée, que ce soit en DRX ou en MET. Cependant, l'absence dans le spectre XPS de la composante  $\text{Fe}^0$ , correspondant au fer métallique du cœur de la particule, peut se comprendre aisément si l'on admet que seul le fer oxydé de la surface des nanoparticules contribue notablement au signal XPS, du fait de l'importante atténuation en profondeur induite par la couche de surfactants. Notons, qu'il est cependant possible de rajouter une composante de fer métallique dans le spectre de Fe 2p, mais cette composante représente au maximum 8% du fer total. Pour ces valeurs (en dessous de 10%), l'ajustement du spectre (critère de convergence) est le même avec ou sans composante de fer métallique. Pour le platine, également présent au cœur de la particule, cette atténuation est plus faible car les photoélectrons Pt 4f ont une plus grande énergie cinétique que les photoélectrons Fe 2p.

TAB. 4.5 – Résultats de l'analyse en XPS de nanoparticules de FePt de l'échantillon A2. L'analyse quantitative et les énergies de liaison des différents éléments sont données avant et après bombardement ionique (BI). L'azote est en quantité trop faible pour être détecté.

	% at Pt	% at Fe	% at C	% at O	Fe/Pt
avant BI	5.44	5.65	68.22	20.69	1.04
après BI	23.20	14.67	57.66	4.46	0.63

Énergie de liaison (eV) <sup>a</sup>	Pt 4f <sub>3/2</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	C 1s	O 1s
avant BI	71.0	710.8	284.6	529.5 (37%) 531.6 (63%)
après BI	71.4	707.4 (37.8%) 709.7 (62.2%)	284.6	532

<sup>a</sup> Référence interne C 1s = 284.6 eV

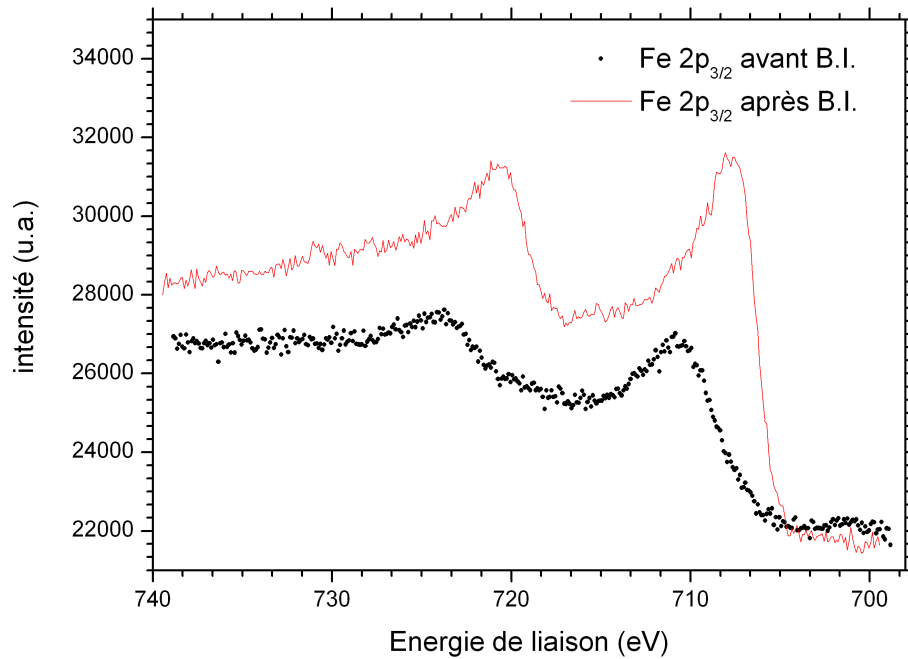


FIG. 4.12 – Spectre de photoémission X au seuil du fer des nanoparticules de FePt (échantillon A2) avant et après le bombardement ionique destiné à éliminer la couche organique présente à la surface des particules.

Afin de confirmer cette idée, un bombardement ionique (BI), avec des ions Ar ( $E = 3$  keV) pendant 15 min, a été effectué sur cet échantillon. Nous observons qu'après le décapage ionique, le carbone et l'oxygène ne représentent plus que 62% de l'échantillon (% atomique). Le décapage ionique a en effet éliminé une partie de la couche organique, ce qui devrait permettre de sonder le cœur de la particule. Si le platine est toujours sous forme métallique après le bombardement ionique, le fer présente maintenant deux composantes à  $E = 709.7$  eV et  $E = 707.4$  eV correspondant respectivement au fer oxydé  $\text{Fe}^{3+}$  (62.2%) et au fer métallique (37.8%) (voir figure 4.12). Ceci tend à confirmer que les particules présentent un cœur contenant du fer et du platine et une coquille de fer oxydé. De plus, le rapport Fe/Pt diminue après le bombardement ionique (0.63 avant le BI et 1.03 après). Ce résultat est compatible avec une surface riche en fer qui est donc plus rapidement éliminée par le bombardement ionique que le platine, qui lui est au cœur de la particule.

En conclusion, l'analyse en spectrométrie de photoélectrons X apporte un nouveau soutien au modèle proposé pour ces nanoparticules de FePt : un cœur riche en platine recouvert d'une surface de fer oxydé. Nous pouvons noter que ANDERS *et al.* ont également proposé un modèle similaire pour les nanoparticules de FePt synthétisées avec un protocole différent ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , réduit par le  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  dans le diphenylether) à partir d'une étude NEXAFS sur le seuil du fer : un cœur riche en platine entouré d'une coquille de fer oxydée ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de 0.3 nm d'épaisseur [129]. Ces auteurs remarquent également que les particules de FePt ont un paramètre de maille plus grand que celui de l'alliage massif (3.88 Å), et attribuent cet enrichissement en Pt du cœur de la particule, à l'oxydation du fer de surface.

### 4.1.3 Propriétés magnétiques

Nous allons maintenant voir si cette structure hétérogène modifie fortement les propriétés magnétiques de ces nanoparticules de FePt. Une description des protocoles de mesures magnétiques est donnée au paragraphe §3.4.2.

#### Estimation de l'anisotropie magnétique

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mesures Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC) qui consistent à mesurer l'aimantation en augmentant la température sous un faible champ magnétique après avoir refroidi l'échantillon sous champ nul. Cette mesure permet de déterminer la température de blocage  $T_B$  des particules, température en-dessous de laquelle la direction de l'aimantation des particules est thermodynamiquement stable. Cette température est elle-même liée à la valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $K_{eff}$  par l'équation 3.9, avec  $\ln(f_0 t_m) = 25$  (correspond à un temps de mesure égal à 100 s). La variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC est présentée sur la figure 4.13 pour les nanoparticules de FePt synthétisées à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. La courbe ZFC présente un maximum qui, par convention, correspond à la température de blocage  $T_B$  des nanoparticules. Celui-ci est de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin pour tous les échantillons synthétisés avec ce pro-

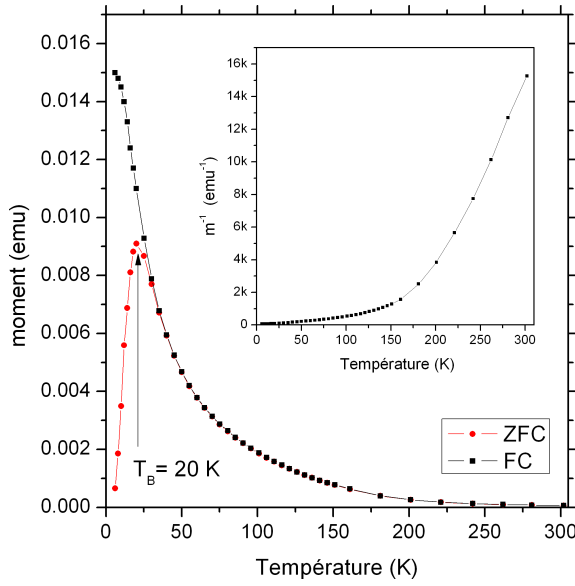


FIG. 4.13 – Variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC (avec un champ magnétique  $H = 100$  Oe) pour les nanoparticules de FePt synthétisées à partir du protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether. La figure encadrée représente la variation de l'inverse de l'aimantation en fonction de la température.

tole ( $T_B = 20$  K pour l'échantillon présenté à la figure 4.13), ce qui indique une faible valeur de la constante d'anisotropie. À partir du volume moyen déterminé à partir des mesures de microscopie électronique en transmission, nous avons estimé la valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $\langle K_{eff} \rangle$  à  $3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, valeur bien inférieure à celle de la phase L1<sub>0</sub> de l'alliage Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> ( $6.6 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>). Cette faible valeur d'anisotropie indique que les particules ne sont pas dans la phase L1<sub>0</sub> mais dans la phase chimiquement désordonnée, confirmant ainsi les résultats obtenus en diffraction de rayons X. Les résultats concernant les mesures ZFC-FC sont rassemblés dans le tableau 4.6.

Pour des températures supérieures à  $T_0$ , température à laquelle les courbes ZFC et FC se rejoignent, le comportement magnétique des nanoparticules devient réversible, ce qui caractérise l'état superparamagnétique. Dans le cas où une distribution dans les valeurs de barrière d'énergie existe, la température de blocage  $T_B$  sera différente de  $T_0$  (ces deux températures sont confondues en absence d'une distribution dans les valeurs de la barrière d'énergie  $E_B$  [61]). Certains échantillons, tel que l'échantillon A1 présenté dans le tableau 4.6, présentent des températures  $T_B$  et  $T_0$  très différentes, indiquant ainsi une grande dispersion dans les propriétés de ces particules. La présence de particules d'oxyde de fer dans cet échantillon explique

TAB. 4.6 – Paramètres déterminés à partir des mesures ZFC-FC pour deux des échantillons synthétisés avec le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether.

	$T_B(K)$	$T_0(K)^a$	$\langle V \rangle$ (nm <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>	$\langle K_{eff} \rangle$ (erg/cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>
A1	32	220	36	$3.16 \times 10^6$
A2	20	50	22	$3.22 \times 10^6$

<sup>a</sup> Température à laquelle la courbe ZFC rejoint la courbe FC.

<sup>b</sup> Volume moyen des particules déterminé à partir des données MET.

<sup>c</sup> Valeur calculée à partir de l'équation 3.9 avec  $\ln(f_0 t_m) = 25$ .

cette grande dispersion dans les propriétés magnétiques. Pour la grande majorité des échantillons, les propriétés des particules de FePt sont plus homogènes puisque les température  $T_B$  et  $T_0$  sont beaucoup plus proches (échantillon A2 présenté dans le tableau 4.6).

Dans le régime superparamagnétique, l'aimantation des particules mesurée dans un faible champ magnétique suit la loi suivante :

$$\langle M \rangle = \frac{\langle M_s^2 V^2 \rangle}{\langle V \rangle} \frac{H_{eff}}{3k_B T} \quad (4.1)$$

où  $H_{eff}$  est le champ magnétique effectif tenant compte des interactions entre les particules,  $\langle V \rangle$  leur volume moyen et  $M_s$  leur aimantation volumique. Dans le cas où ces interactions peuvent être négligées, la variation de l'aimantation  $M_{ZFC}$  est inversement proportionnelle à la température. On remarque sur la figure 4.13 que l'inverse de l'aimantation des nanoparticules de FePt ne suit pas la loi 4.1. Or, cette loi n'est valable que lorsque  $M_s(T)$  varie peu avec la température. L'aimantation des nanoparticules variant beaucoup plus vite qu'une loi en  $1/T$  (voir l'encadré de la figure 4.13), il est vraisemblable que  $M_s(T)$  diminue rapidement avec la température. Cela sera confirmé dans la suite lors de mesures d'aimantation en fonction de la température.

### Cycles d'hystérésis

Nous avons également étudié le comportement magnétique des nanoparticules en fonction du champ magnétique appliqué. Plusieurs cycles d'aimantation à des températures inférieures et supérieures à  $T_B$  ont été réalisés (figure 4.14). Afin de convertir le moment magnétique mesuré (emu) en aimantation volumique (emu/cm<sup>3</sup>), nous utiliserons la valeur suivante pour la densité volumique des particules de FePt :  $\rho = 14 \text{ g/cm}^3$  [130]. Nous prendrons également en compte le fait que d'après l'analyse massique élémentaire environ 30% de la masse de l'échantillon correspond à la couche organique (cf. §4.1.2). L'aimantation à saturation  $M_s$  a été déterminée pour chaque cycle d'aimantation en utilisant l'approche à saturation décrite dans le chapitre §3.4.2 (équation 2.7).

Les principales caractéristiques des cycles d'aimantations, le champ coercitif  $H_C$ , l'aimantation à  $M_s$ , et la rémanence réduite  $S = M_r/M_s$ , sont rassemblées dans le tableau 4.7.

TAB. 4.7 – *Données magnétiques extraites des cycles d'aimantation mesurés à différentes températures pour les nanoparticules de FePt issues de la synthèse Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dioctylether.*

Température (K)	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_C$ (Oe)	$S = M_r/M_s$
5	242	4200	0.43
30	235	0	0
100	206	0	0
300	61	0	0

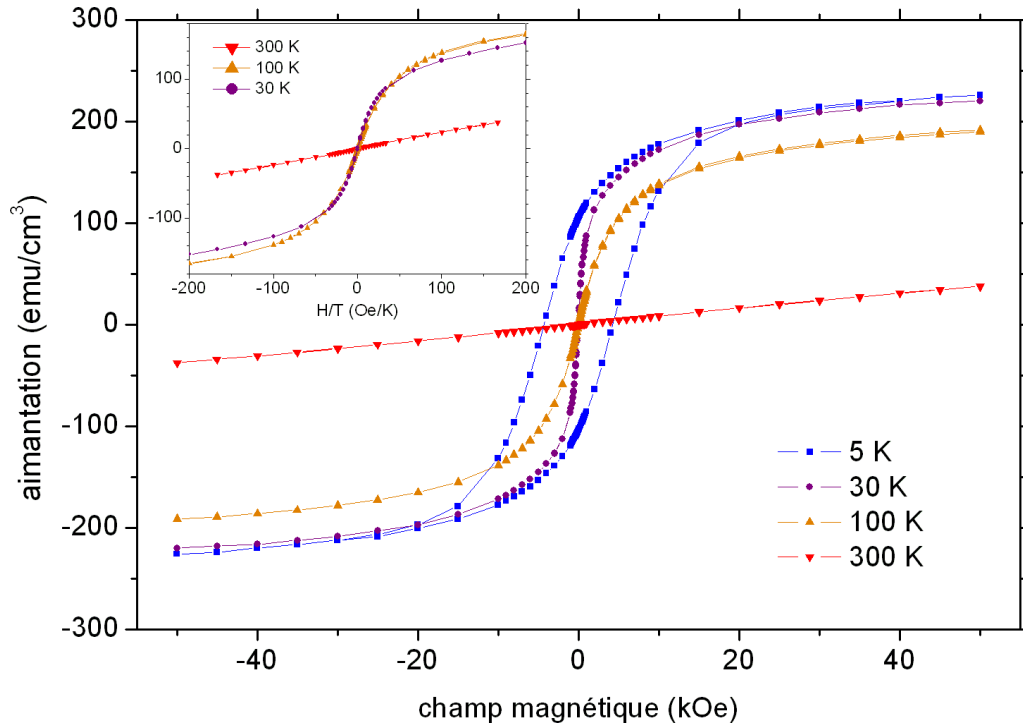


FIG. 4.14 – Cycles d'hystérésis de nanoparticules de FePt pour différentes valeurs de température. L'encadré présente la variation de l'aimantation en fonction de  $H/T$  pour des températures supérieures à la température de blocage.

On remarque que seul le cycle d'aimantation mesuré à 5 K, température inférieure à la température de blocage, est un cycle ouvert ( $H_c \neq 0$  et  $S \neq 0$ ). Dans ce cas, la barrière d'énergie  $KV$  est suffisamment importante devant l'agitation thermique  $k_B T$  pour que la direction de l'aimantation des nanoparticules de FePt soit figée.

Le modèle le plus simple pour décrire le retournement à température nulle d'une assemblée de particules magnétiques est le modèle de STONER-WOHLFARTH. Celui-ci suppose que les particules sont toutes identiques, sans interaction, d'anisotropie uniaxiale, et que les directions de leurs axes d'anisotropies soient aléatoirement distribuées. Le cycle d'hystérésis prévu par ce modèle est représenté à la figure 2.9 (page 32). Les hypothèses de ce modèle sont en partie vérifiées pour les nanoparticules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée. En effet, nous avons vu au chapitre §3.4.2 que l'anisotropie effective des nanoparticules, largement dominée par les effets de forme et de surface aux échelles nanométriques, est approximativement uniaxiale. L'hypothèse d'une orientation aléatoire des particules, et donc à priori des axes d'anisotropie, est vérifiée puisque aucune orientation préférentielle n'a jamais été observé en diffraction de rayons X dans les dépôts de nanoparticules de FePt. De plus, la rémanence réduite est proche de 0.5, valeur attendue pour une assemblée de particules aléatoirement orientées dans l'espace.

Les deux dernières hypothèses (l'homogénéité des propriétés magnétiques et l'absence d'interaction entre particules) ne sont sans doute pas vérifiées dans les systèmes réels. Dans notre cas, les nanoparticules de FePt sont séparées les unes des autres par une couche organique de 1 à 2 nm d'épaisseur excluant certainement toute inter-



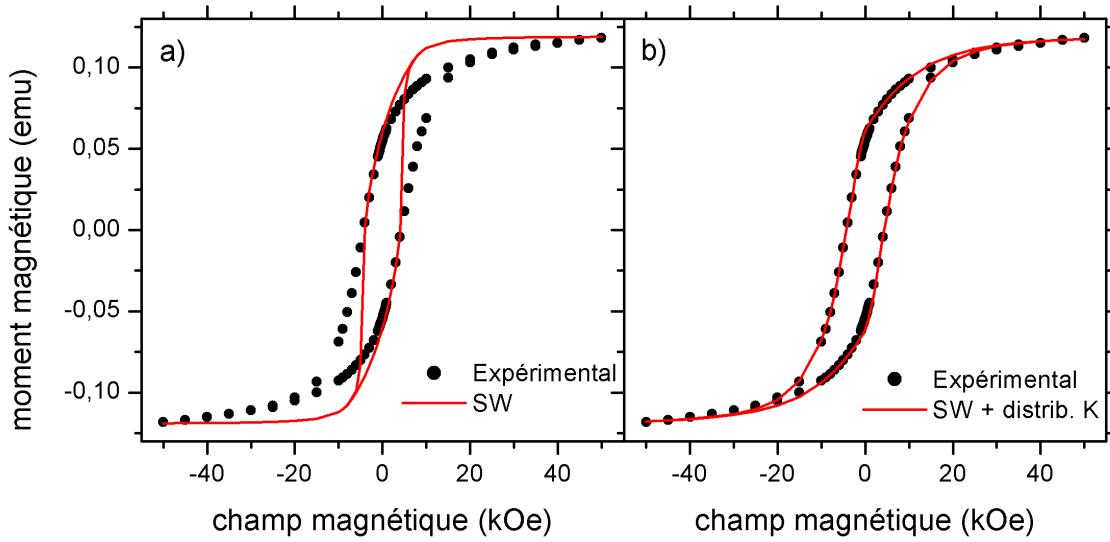


FIG. 4.15 – Cycle d'aimantation de nanoparticules de FePt mesurée à 5 K. Les courbes en trait plein correspondent au meilleur ajustement obtenue avec : a) le modèle de STONER-WOHLFARTH (à température nulle et sans dispersion dans les propriétés magnétiques), et b) le modèle de STONER-WOHLFARTH tenant compte de l'agitation thermique et d'une distribution des valeurs des constantes d'anisotropie (loi log-normale avec  $\sigma_K = 0.5$ ).

action d'échange entre particules, mais pas les interactions dipolaires. De même, les particules ne peuvent être considérées comme identiques puisque d'une part, l'étude MET a montré une distribution du diamètre des nanoparticules relativement large ( $\sigma = 0.18$ ) et d'autre part, des distributions dans la composition et la constante d'anisotropie ne peuvent être exclues.

Comme toutes les conditions ne sont pas remplies, le modèle de STONER-WOHLFARTH reproduit assez mal le cycle d'hystérésis expérimental mesurée à 5 K pour les nanoparticules de FePt (figure 4.15a). En effet, si la rémanence est assez bien reproduite par ce modèle, ce n'est pas le cas de la variation de l'aimantation mesurée autour du champ coercitif qui est beaucoup plus graduelle. Pour reproduire la forme du cycle, il est impératif d'introduire dans le modèle de STONER-WOHLFARTH une dispersion dans les propriétés magnétiques des particules. Pour cela, nous avons procédé à des simulations du type MONTE-CARLO en utilisant le modèle décrit par CHANTRELL *et al.* [121]. C'est un modèle de STONER-WOHLFARTH tenant compte de l'agitation thermique et de la distribution des volumes et des constantes d'anisotropie des particules. L'algorithme utilisé pour la simulation est décrit dans le chapitre §3.4.2.

Pour la simulation du cycle d'aimantation à 5 K des particules de l'échantillon A2, nous avons utilisé une boîte de calcul contenant 5000 particules et la température adimensionnelle  $T^* = T/T_B = 0.25$  (valeur calculée à partir de la température de blocage  $T_B = 20$  K). On remarque sur la figure 4.15b), que l'introduction d'une distribution log-normale des constantes d'anisotropie permet de bien reproduire le cycle d'aimantation expérimental mesuré à 5 K. Les paramètres obtenus pour le

meilleur ajustement sont  $\sigma_K = 0.5$  et  $H_A = 21.5$  kOe. Nous avons remarqué que l'introduction d'une distribution en volume des nanoparticules ( $\sigma_V = 3\sigma_D = 0.54$ , basée sur les résultats de microscopie électronique en transmission) modifie peu l'allure du cycle d'aimantation. Cela confirme ainsi le résultat des simulations effectuées par CHANTRELL *et al.* sur le fait qu'à basse température, l'allure du cycle d'aimantation n'est vraiment sensible qu'à la dispersion  $\sigma_K$  des constantes d'anisotropie [119]. Cette importante dispersion dans les valeurs des constantes d'anisotropie peut s'expliquer par son origine : les anisotropies de forme et de surface, qui peuvent prendre des valeurs très différentes d'une particule à l'autre selon la morphologie et l'état de surface des particules. À partir des valeurs  $T_B = 20$  K et  $H_A = 21500$  Oe, nous pouvons estimer le moment moyen par particule par la formule suivante :

$$\langle M \rangle \langle V \rangle = \frac{50k_B}{\mu_B} \frac{T_B}{H_A} \quad (4.2)$$

Nous obtenons alors la valeur suivante :  $\langle M \rangle \langle V \rangle = 6.4 \times 10^{-18}$  emu. En admettant en première approximation que le volume magnétique moyen correspond au volume physique moyen déterminé en MET ( $\langle V \rangle = 22$  nm<sup>3</sup>) nous obtenons la valeur moyenne suivante pour l'aimantation à saturation :  $\langle M_s \rangle = 290$  emu/cm<sup>3</sup>. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir de l'approche à saturation pour ce même cycle ( $M_s = 242$  emu/cm<sup>3</sup>).

L'aimantation à saturation de ces nanoparticules de FePt est remarquablement faible comparée à la valeur de l'alliage massif Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> (1140 emu/cm<sup>3</sup> pour la phase L<sub>10</sub>). Une telle différence entre les aimantations d'un même matériau à l'état massif et sous la forme de nanoparticules a été observé pour des nanoparticules de Co lorsque des ligands à caractère  $\pi$ -accepteur, tels que le CO, sont adsorbés à leurs surfaces [131]. De même, cette diminution de l'aimantation a été observée pour des nanoparticules de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisées par voie chimique et recouvertes d'acide oléique [132]. Les auteurs proposent qu'une forte interaction entre les surfactants et la surface des particules entraîne l'existence d'une coquille non-magnétique. Cette idée a également été proposée par WU *et al.* pour expliquer que l'aimantation à saturation des nanoparticules de FePt recouvertes d'acide et d'amine oléique ne soit que de 210 emu/cm<sup>3</sup> (valeur comparable à la notre) [130]. L'existence d'une surface peu magnétique a également été proposé par RONG *et al.* pour expliquer que l'aimantation de nanoparticules de FePt diminue selon l'inverse de la taille des particules [39].

Pour une particule de 3.5 nm approximativement 40% des atomes sont à la surface. Ainsi, une surface riche en fer, dont l'existence est suggérée par l'analyse de nos données structurales, implique que environ 80% du fer contenu dans la particule Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> se trouve à la surface. Une telle coquille de fer non magnétique entraînerait une baisse significative de l'aimantation dans une proportion comparable à celle observée expérimentalement. En supposant une monocouche de fer non magnétique (typiquement 0.18 nm d'épaisseur), le volume magnétique de la particule est réduit à 16 nm<sup>3</sup> et l'aimantation à saturation moyenne d'une particule est alors  $\langle M_s \rangle = 400$  emu/cm<sup>3</sup>. La proportion d'atomes de fer  $x$  dans la partie magnétique de la particule peut être estimé en première approximation (en ne tenant pas compte du moment magnétique porté par le platine) par :  $x = M_s(\text{particule})/M_s(\text{fer})$ . En

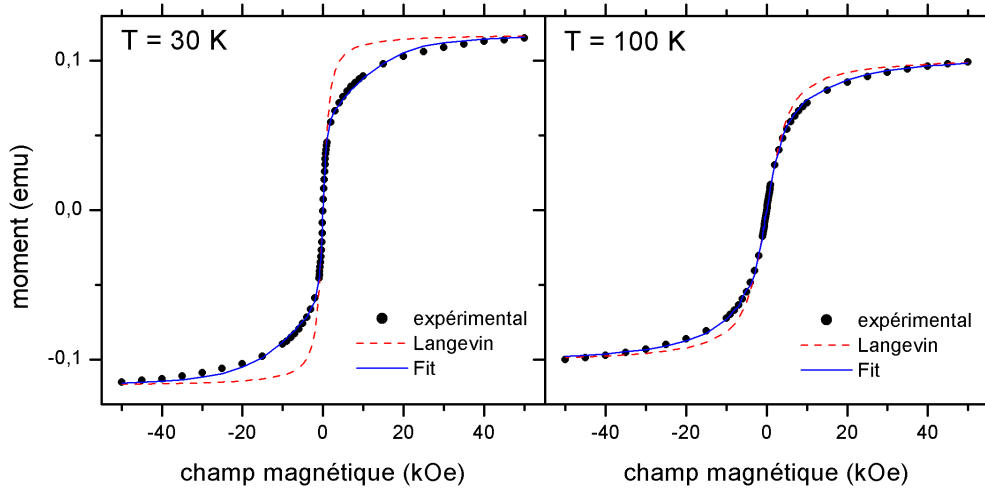


FIG. 4.16 – Cycles d'aimantation de nanoparticules de FePt dans l'état superparamagnétique. Les courbes expérimentales (●) s'éloignent d'autant plus de la loi de LANGEVIN (---) que la température de mesure est proche de la température de blocage ( $T_B = 20$  K). L'introduction d'une constante d'anisotropie dans ce modèle permet de bien reproduire les données expérimentales (—).

utilisant  $M_s(\text{fer}) = 1735 \text{ emu/cm}^3$ , nous obtenons une proportion d'atomes de fer dans le cœur magnétique de la particule de 23%, valeur cohérente avec la composition atomique du cœur cristallisé obtenue à partir de l'étude structurale ( $\text{Fe}_{32}\text{Pt}_{68}$ ).

Pour des températures de mesures supérieures à la température de blocage  $T_B$ , les particules sont dans l'état superparamagnétique et le modèle de LANGEVIN doit pouvoir s'appliquer lorsque l'aimantation varie peu avec la température et que l'anisotropie peut être négligée (voir §2.3.1). Lorsque cela est le cas, les cycles d'aimantation mesurés à différentes températures se superposent lorsqu'ils sont tracés en fonction de la variable  $H/T$  (cf. équation 2.5 pour l'expression de la loi de LANGEVIN). Cependant, on remarque sur l'encadré de la figure 4.14, où l'aimantation dans l'état superparamagnétique a été tracé en fonction de  $H/T$ , que les courbes correspondant aux températures 30 K et 100 K ne se superposent que pour les faibles valeurs de  $H/T$ . Les raisons invoquées pour expliquer ce résultat sont d'une part une forte variation de  $M_s$  avec la température et d'autre part l'anisotropie qui ne semble pas pouvoir être négligée. Pour vérifier ce dernier point, nous avons simulé l'aimantation des particules de FePt dans l'état superparamagnétique avec le modèle décrit précédemment qui tient compte de l'anisotropie des particules. On remarque alors sur la figure 4.16 que l'introduction d'une anisotropie uniaxiale dans l'état superparamagnétique suffit pour reproduire correctement les courbes expérimentales. On remarque également que la prise en compte de l'anisotropie modifie seulement l'allure de la courbe d'aimantation pour les valeurs intermédiaires du champ magnétique.

Enfin, on observe une variation linéaire de l'aimantation avec le champ magnétique pour une température de mesure égale à 300 K. Un tel comportement, attendu pour un matériau paramagnétique, indique que la température de CURIE des nano-

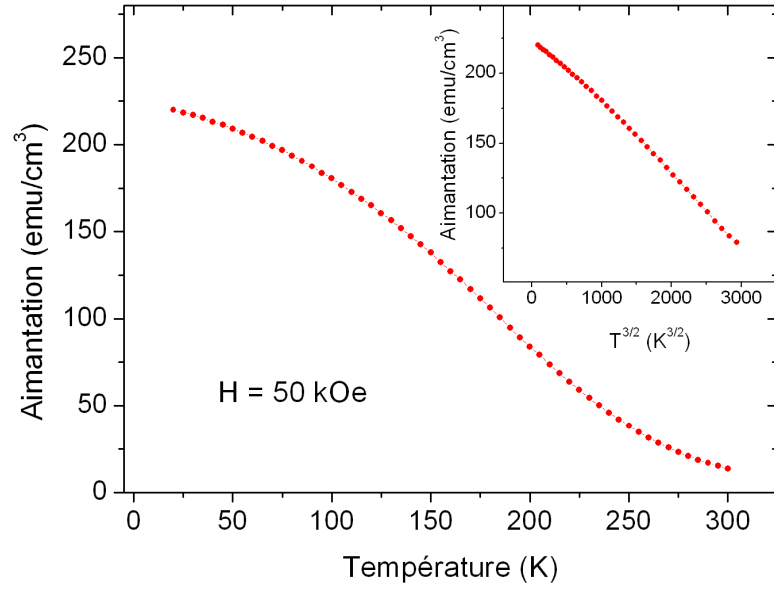


FIG. 4.17 – Aimantation de nanoparticules de FePt en fonction de la température mesurée pour un champ magnétique appliqué de 50 kOe. L'encadré montre la variation en fonction de  $T^{3/2}$  de l'aimantation mesurée.

particules de FePt est inférieure de la température ambiante.

### Mesures de l'aimantation en fonction de la température sous fort champ magnétique

Une façon plus directe de déterminer la température de CURIE est de réaliser des mesures d'aimantation sous fort champ en fonction de la température. La procédure pour déterminer la température de CURIE est décrite dans le chapitre §3.4.2. Elle consiste à mesurer l'aimantation en fonction de la température sous un fort champ magnétique ( $H = 50$  kOe).

Comme le montre la figure 4.17, l'aimantation mesurée sous un champ magnétique de 50 kOe varie fortement en fonction de la température et est pratiquement nulle à température ambiante. Nous avons vu au paragraphe §3.4.2 que l'aimantation à saturation des matériaux ferromagnétiques massif suit une loi en  $T^{3/2}$  (loi de BLOCH) pour des températures faibles devant la température de CURIE. HENDRIKSEN *et al.* ont montré que cette loi s'applique encore lorsque les dimensions du matériau ferromagnétique sont de l'ordre du nanomètre mais avec un exposant plus grand que  $3/2$  [116]. L'encadré de la figure 4.17 montre la variation quasi linéaire de l'aimantation des nanoparticules en fonction de  $T^{3/2}$  (du moins pour des températures inférieures à 200 K) indiquant que l'exposant est proche de valeur observée pour les matériaux massifs. En utilisant l'équation 3.10, nous avons déterminé l'exposant  $\alpha$  et la température de CURIE  $T_C$  pour les nanoparticules de FePt à partir de l'aimantation mesurée à 50 kOe, et nous obtenons  $\alpha = 1.72(1)$  et  $T_C = 263(2)$  K.

Les valeurs de la température de CURIE obtenues pour les nanoparticules de

composition moyenne  $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$  sont très inférieures à celle de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (750 K pour la phase  $\text{L1}_0$  et environ 600 K pour l'alliage chimiquement désordonnée). D'après l'étude menée par KUSSMAN *et al.* sur la variation de la température de CURIE<sup>5</sup>[48] pour l'alliage massif  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ , une valeur proche de 0°C (274 K) pour la température de CURIE correspond à une composition atomique proche de  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ . Cette valeur est très proche de la composition du cœur de la particule de FePt déduite en diffraction de rayons X ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). À noter que RONG *et al.* ont montré que la température de CURIE de particules de FePt diminue avec la taille des particules [39]. La prise en compte de cet effet de taille (diminution de 13% par rapport au matériau massif de la  $T_c$  pour des particules de 3.5 nm) ne modifie pas cette conclusion.

En conclusion, les mesures magnétiques réalisées sur les nanoparticules de FePt synthétisées d'après le protocole de S. SUN [5] sont en accord avec le modèle déterminé à partir de l'étude structurale (DRX, EDX, XPS) : un cœur riche en platine ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) et une surface riche en fer non magnétique. En effet, la valeur de l'aimantation à saturation des nanoparticules de  $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$  (240 emu/cm<sup>3</sup>) est très inférieure à celle de l'alliage massif équiatomique (1140 emu/cm<sup>3</sup>). Cette faible valeur de l'aimantation des nanoparticules peut s'expliquer si on suppose que la surface des particules est constituée principalement de fer et que ce dernier n'est pas magnétique. Cette absence de contribution du fer de surface à l'aimantation pourrait s'expliquer par la forte interaction qui le lie à l'acide oléique présent à la surface des particules. Nous supposons que l'interaction entre le fer et l'acide oléique affaiblit la liaison C=O par un transfert de charge de la bande  $d$  du fer vers les orbitales anti-liantes  $\pi^*$  du C=O (interaction du type BLYHOLDER [133]) ce qui diminue fortement le moment magnétique porté par ces atomes de fer. Enfin, la température de CURIE, elle aussi très faible devant la valeur de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ , correspond à la composition  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ , valeur qui est très proche de la composition du cœur cristallisé obtenue à partir des données de diffraction de rayons X.

#### 4.1.4 Conclusions

Nous avons synthétisé des nanoparticules de FePt à l'aide du protocole de synthèse proposé par S. SUN [5]. L'étude de la structure cristallographique des particules de  $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$  par diffraction des rayons X (DRX) démontre qu'elles cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées correspondant à la phase chimiquement désordonnée. Les mesures globales de composition (ICP-AES et EDX) révèlent une stœchiométrie proche de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Cependant, nous observons une valeur élevée du paramètre de maille (par référence à l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), ce qui nous laisse penser que le cœur des particules est très riche en platine ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). Comme une grande proportion d'atomes se trouvent à la surface ( $\approx 30\%$ ) pour des particules de quelques nanomètres de diamètre, une seule monocouche de fer à la surface des particules est suffisante pour expliquer la déplétion en fer du cœur. Cette hypothèse d'une structure hétérogène - cœur riche en platine et surface riche en fer - est confirmée par l'analyse par photo-émission X (XPS) des nanoparticules de FePt qui montre

---

<sup>5</sup>la variation de  $T_c$  en fonction de la composition de l'alliage FePt en fonction de la composition  $x$  de l'alliage massif  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  est représentée sur la figure 2.4

de plus que le tout le fer sondé, provenant principalement de la surface des particules<sup>6</sup>, est dans un état d'oxydation proche de 3. L'élimination d'une partie de cette couche organique par bombardement ionique, permet de sonder plus en profondeur le volume des nanoparticules et fait apparaître dans le spectre XPS une composante de fer métallique correspondant au fer du cœur de la particule. L'image que nous avons de la structure de ces nanoparticules de FePt est donc un cœur cristallisé de composition  $Fe_{30}Pt_{70}$  entouré d'environ une monocouche de fer oxydé.

Les mesures de cycles d'aimantation (SQUID) indiquent que les particules sont superparamagnétiques à température ambiante, confirmant ainsi la présence de la phase désordonnée. De même, les constantes d'anisotropie des particules déterminées à partir de mesures ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) sont très faibles ( $< 10\%$  de celle de la phase L10). L'aimantation à saturation des particules ( $M_s$ ) est très inférieure à celle de l'alliage massif. Une si faible valeur peut s'expliquer si le fer présent à la surface, qui représente une grande proportion du fer présent dans la particule, est non magnétique, du fait de son interaction avec les ligands présent à la surface des particules. A 300 K, l'aimantation des particules ne suit pas la loi de LANGEVIN, loi attendue pour des particules superparamagnétiques, mais une loi linéaire avec le champ magnétique. Un tel comportement, attendu pour les matériaux paramagnétiques, indique que la température de Curie est inférieure à 300 K. L'étude de la variation de l'aimantation en fonction de la température montre que la température de CURIE du cœur magnétique des particules de FePt est de l'ordre de 280 K. Et une telle valeur correspond effectivement à une composition de l'ordre de  $Fe_{30}Pt_{70}$ . Ainsi, les mesures magnétiques sont en bon accord avec la structure cœur-coquille déduite des mesures de diffraction.

Néanmoins, la présence de cette structure cœur-coquille n'empêche pas l'obtention de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  après un recuit sous vide à  $650^\circ C$ , indiquant que le fer présent à la surface est disponible (voir paragraphe §6.1).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les résultats relatifs aux autres protocoles de synthèses que nous avons étudiés. Les résultats pour ces protocoles présentant des points communs avec ceux de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, et les principes de l'analyse mise en oeuvre étant les mêmes, nous les décrirons avec moins de détail et ferons de nombreux renvois sur la partie concernant la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether.

## 4.2 Protocole B : $Fe^0 Pt^{2+}$ dibenzylether

### 4.2.1 Description du protocole de synthèse

Cette synthèse est basée sur le protocole publié par M. CHEN et son équipe en 2004 [77]. D'après cette publication, l'utilisation d'un réducteur fort tel que le  $LiBEt_3H$  conduit à une réduction rapide du  $Pt(acac)_2$ , provoquant ainsi une nucléation très rapide, et donc l'obtention de petites particules. Ainsi, contrairement aux

<sup>6</sup> La sensibilité de la mesure au cœur des particules est diminuée par la forte atténuation des photoélectrons  $Fe2p$  associée à la couche de surfactants.

protocoles précédents, celui-ci n'utilise aucun réducteur. L'utilisation du dibenzylether comme solvant, de l'acide/amine oléique comme stabilisants et du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  permet d'obtenir des nanoparticules de FePt de 6 à 9 nm. La taille des particules est contrôlée par le rapport  $[\text{surfactants}]/[\text{Pt}(\text{acac})_2]$  dont la valeur doit être au moins égale à 8 pour synthétiser des particules plus grandes que 6 nm. La rampe de température et la valeur du palier de température permettent de faire varier la taille des particules : un palier à 240°C et une rampe de 15°C/min donnent des particules de 6 nm alors qu'un palier à 225°C et une rampe de 5°C/min donnent des particules de 9 nm. Nous avons choisi de ne modifier qu'un seul paramètre, la rampe de température, pour synthétiser des nanoparticules de différentes tailles.

Nos expériences montrent que pendant la phase de reflux, un liquide incolore est distillé. Des études en spectroscopie infrarouge (FTIR) et de résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ) ont montré que ce liquide est constitué de toluène et de benzaldéhyde. En effet, nous pouvons voir sur la figure 4.18a) la parfaite correspondance entre le spectre FTIR du distillat avec celui du mélange benzaldéhyde/toluène (50/50). Même si aucun des pics d'absorption du toluène n'apparaît clairement dans le spectre FTIR du distillat (ni dans celui du mélange toluène/benzaldéhyde), sa présence est confirmée en RMN  $^1\text{H}$  (fig 4.18b). La formation de benzaldéhyde et de toluène au cours de la synthèse indique que la rupture homolytique de la liaison C-O du dibenzylether produit des radicaux benzyle et benzoyle. Ces radicaux jouent certainement un rôle dans la synthèse des particules, par exemple dans la réduction des ions  $\text{Pt}^{2+}$ .

## 4.2.2 Propriétés structurales

### Étude par microscopie électronique en transmission

**Distribution de taille des nanoparticules** Nos résultats montrent que l'influence de la rampe de température sur la taille des nanoparticules de FePt est faible. En effet, nous obtenons des tailles moyennes de 7 nm et 6.6 nm pour des rampes respectivement égales à 5°C/min et 15°C/min (voir figure 4.19). CHEN et al. observent une augmentation de la taille des particules de 6 à 9 nm lorsque la rampe de température et la valeur du palier de température sont abaissées. Cela suggère que la valeur du palier joue un rôle plus important sur la taille des particules que la rampe de température. Cependant, nous avons choisi de ne pas étudier l'influence de ces deux paramètres sur la taille des particules car cette synthèse présente l'inconvénient majeur de produire des particules riches en platine. Nous discuterons de ce résultat dans la suite.

On remarque que les distributions de tailles sont bimodales. En effet, pour les particules synthétisées avec une rampe de 15°C/min, on distingue deux populations de particules : une ayant une taille moyenne de 2.2 nm, qui ne représente que 4% des particules environ, et une dont le diamètre suit une loi log-normale avec les paramètres  $D_m = 6.7$  nm et  $\sigma = 0.09$ . De même, la distribution de tailles des nanoparticules synthétisées avec une rampe de 5°C/min peut être décrite à l'aide de deux distributions log-normales de paramètres respectifs : 6.5 nm et 7.4 nm (et  $\sigma =$

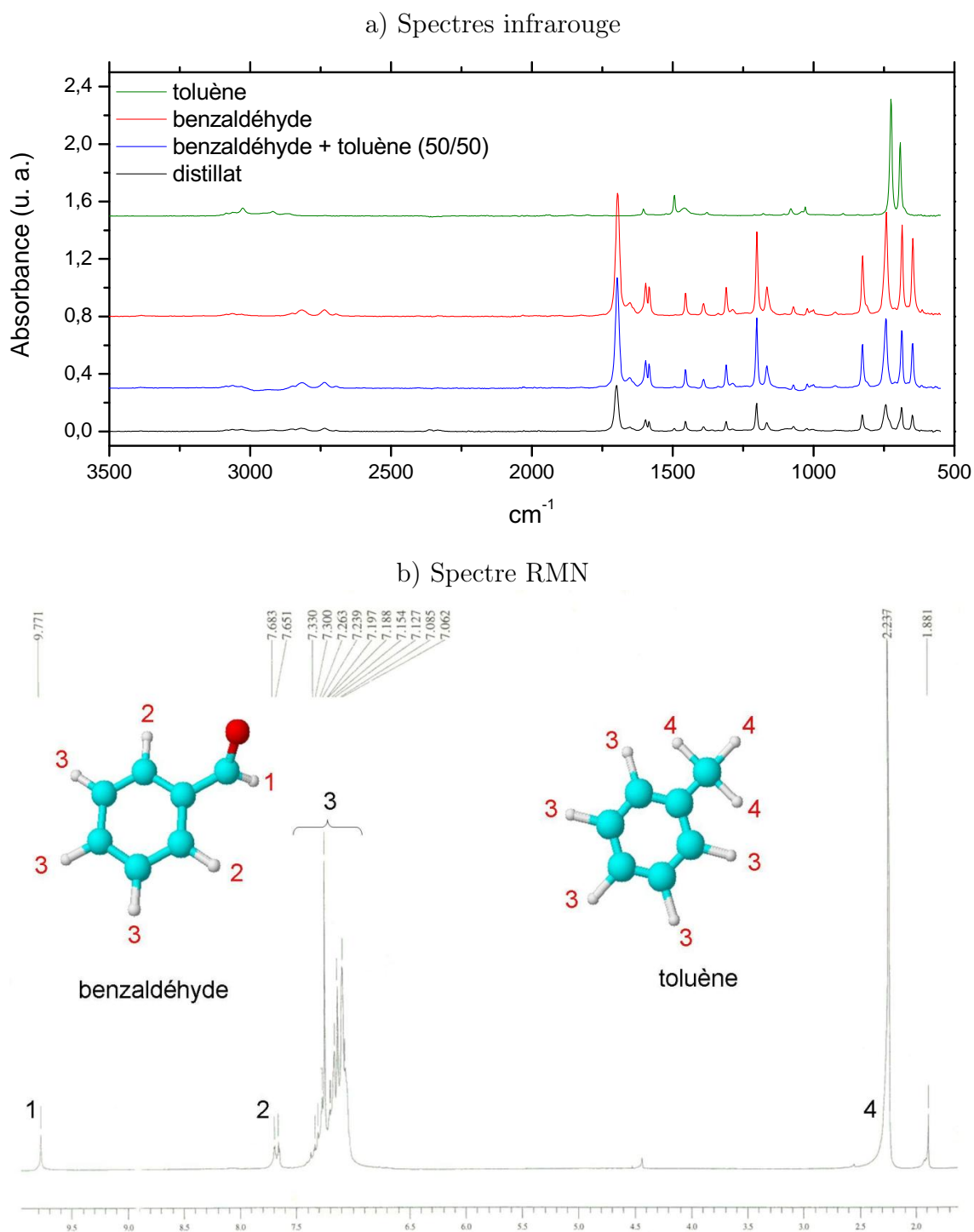
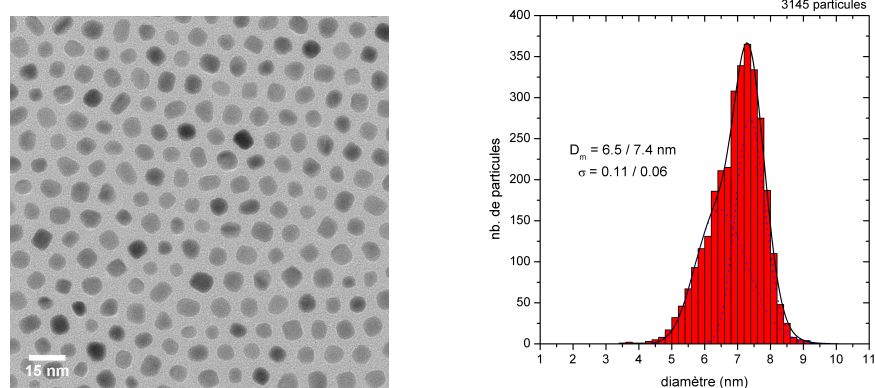


FIG. 4.18 – a) Spectre infrarouge (FTIR) et b) spectre RMN  $^1H$  du distillat obtenu pendant la synthèse.



rampe de température 5°C/min



rampe de température 15°C/min

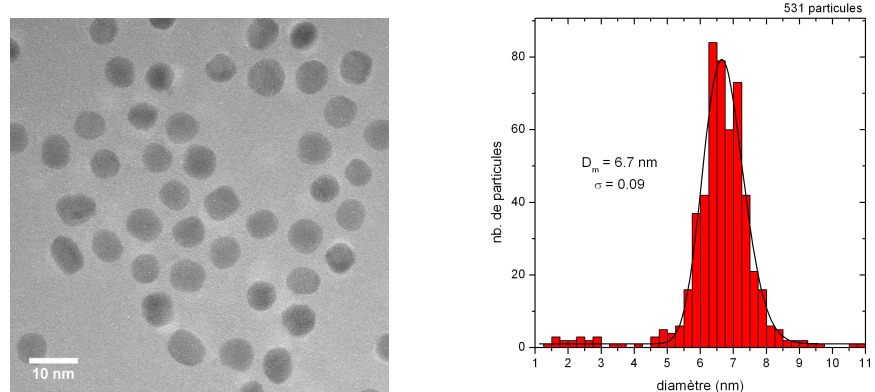


FIG. 4.19 – Cliché de microscopie électronique en transmission d'un dépôt de nanoparticules de FePt et distribution de tailles correspondant pour différentes valeurs de la rampe de température.

0.11 et 0.06). Il semble donc que plusieurs étapes de nucléation aient lieu pendant la synthèse à des instants différents selon la valeur de la rampe de température.

En effectuant plusieurs prélèvements au cours de cette synthèse, nous avons effectivement mis en évidence une seconde étape de nucléation pendant le palier de température à 240°C (fig. 4.20). Cette deuxième étape de nucléation donne lieu à des particules d'une taille moyenne d'environ 3.5 nm qui vont croître au cours du reflux pour se rapprocher de la taille des nanoparticules créées lors de la première nucléation. Ceci n'a pas été observé par CHEN et al. ni rapporté par d'autres auteurs. Cependant, cette distribution bimodale n'interdit pas aux nanoparticules de s'auto-organiser selon un réseau hexagonal sur une grande surface (fig. 4.19). Nous avons d'ailleurs remarqué que les nanoparticules synthétisées par ce protocole s'auto-organisent beaucoup plus facilement que celles produites par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether. De plus, la solution contenant ces particules est bien plus stable.

### Microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR)

L'étude en microscopie électronique en haute résolution des nanoparticules a montré qu'elles sont parfaitement cristallisées, seules quelques unes présentent des défauts

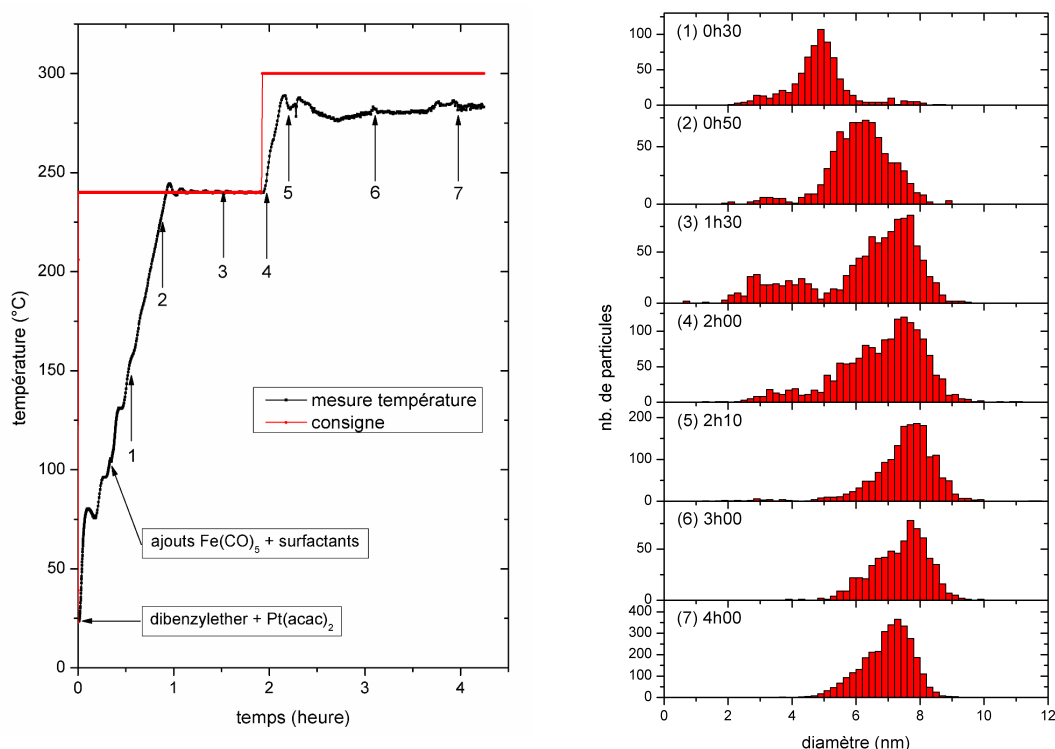


FIG. 4.20 – Évolution de la distribution de taille de nanoparticules de FePt au cours de la synthèse pour le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether.

structuraux étendus tels que des macles (fig. 4.21). À partir des valeurs des distances inter-réticulaires mesurées sur un grand nombre de particules, nous avons pu les indexer comme correspondant aux familles de plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la structure cristalline cubique faces centrées de la phase désordonnée du FePt. Comme pour la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, seule la structure cristalline cubique faces centrées de la phase chimiquement désordonnée a été observée. Alors que les particules de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether sont majoritairement des octaèdres tronqués, celles de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether présentent des morphologies plus proche du cuboctaèdre (le schéma d'un cuboctaèdre est présenté dans la figure 2.5 du chapitre 2.2).

En effet, nous avons observé qu'un nombre important de particules présente des facettes correspondant aux plans  $\{100\}$ . Ces particules, qui reposent sur une de leurs facettes  $\{100\}$ , sont donc en axe de zone  $\langle 001 \rangle$  comme le montre la figure 4.21. Ce type de morphologie cubique a été observé par CHEN *et al.* avec ce même protocole [77]. Ces mêmes auteurs ont récemment obtenu des nanocubes de FePt en apportant quelques modifications à ce protocole : l'amine oléique est ajouté à  $120^\circ\text{C}$  quelques minutes après que l'acide oléique et le  $Fe(CO)_5$  soient mélangés à la solution de dibenzyléther/octadécène contenant le  $Pt(acac)_2$  [134]. Il semblerait que cette séquence d'ajout des ligands favorise la croissance des faces cristallines (100) par rapport aux faces (111) ce qui aboutirait à la formation de nanocubes.

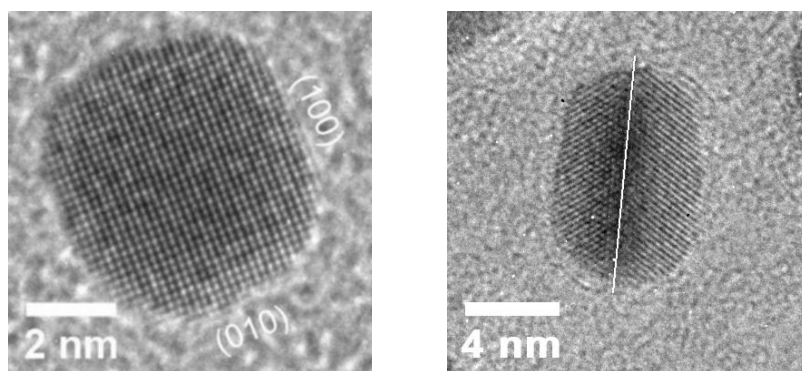


FIG. 4.21 – Clichés haute résolution de nanoparticules de FePt issues du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether. On distingue sur l'image de gauche une particule orientée selon la direction  $\langle 001 \rangle$ , qui présente des facettes (100) et (010), et sur celle de droite une particule maclée (le trait fin blanc a été ajouté comme guide pour l'œil).

Nous verrons plus loin que les particules synthétisées par ce protocole sont déficientes en fer (voir §4.3.2). Pour tenter d'obtenir des particules avec une composition plus proche de la stœchiométrie, un échantillon a été préparé avec un fort excès de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (rapport  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2=3$ ). L'étude EDX<sup>7</sup> de la composition des particules prélevées à différents stades (fig. 4.22) de la synthèse de cet échantillon a donné des résultats surprenants. En effet, les compositions atomiques des prélèvements effectués après 30 min de palier à 240°C (prélèvement 1) et après 1 h de palier à 280°C (prélèvement 2) sont de l'ordre de 65% en fer, soit environ 2.5 fois plus que dans le produit final (26% de fer). L'observation au microscope électronique en transmission nous apprend que cette différence entre les compositions du produit final et des prélèvements vient de la présence de particules d'oxyde de fer dans ces derniers (fig. 4.23).

Une étude en METHR des particules des prélèvements 1 et 2 montre que la phase cristalline des particules d'oxyde de fer est la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) puisque les plans inter-réticulaires visibles sur ces particules correspondent aux plans  $\{111\}$

<sup>7</sup>voir page 105

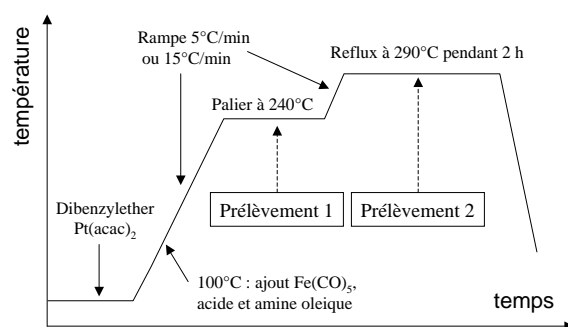


FIG. 4.22 – Schéma illustrant les différentes étapes du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether.

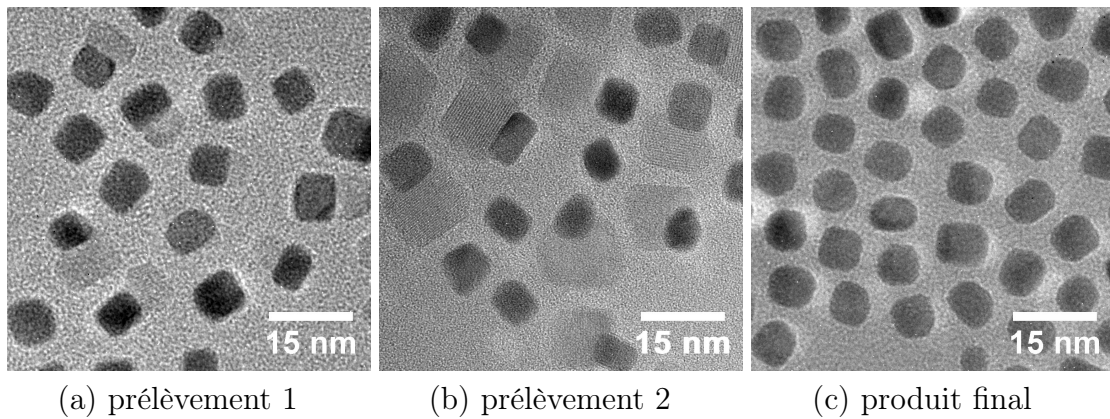


FIG. 4.23 – Clichés MET de nanoparticules synthétisées par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether (avec le rapport  $Fe(CO)_5/Pt(acac)_2=3$ ) et prélevées à différents moments de la synthèse. On remarque la présence de particules de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (particules les moins contrastées) dans les deux prélèvements mais pas dans le produit final. Ces particules d'oxyde de fer semblent épitaxiées sur certaines faces des nanoparticules de  $FePt$ .

( $d = 4.83 \text{ \AA}$ ),  $\{220\}$  ( $d = 2.96 \text{ \AA}$ ) et  $\{311\}$  ( $d = 2.52 \text{ \AA}$ ) de cette phase (par exemple sur la particule de maghémite orientée suivant  $\langle 112 \rangle$  visible dans la zone 2 de la figure 4.24). On remarque également pour un certain nombre de particules de maghémite une relation d'épitaxie entre leurs faces  $\{111\}$  et les faces  $\{200\}$  du  $FePt$  (voir la transformée de FOURIER de la zone 1 de la figure 4.24).

Le fait que l'oxyde de fer se retrouve dans les prélèvements mais pas dans le produit final, implique qu'il ne se forme pas durant la synthèse dans le milieu réactionnel, mais seulement après le prélèvement. Pour les prélèvements, un petit volume ( $\approx 100 \mu\text{l}$ ) est retiré du milieu réactionnel, qui est à haute température, puis est introduit dans 10 ml d'éthanol sous air. Il semble dès lors probable que ce brusque refroidissement sous air du prélèvement, contenant des particules de  $FePt$  et une importante quantité de fer (vraisemblablement sous forme ionique), soit à l'origine de la nucléation puis de la croissance des particules d'oxyde de fer dans les prélèvements. Notons que le produit final, qui ne contient pas de particules d'oxyde de fer, bénéficie d'un refroidissement sous argon.

**Conclusions** Cette étude de microscopie électronique en transmission offre des résultats similaires à ceux obtenus pour la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether. Ces nanoparticules de 7 nm de diamètre cristallisent dans la phase chimiquement désordonnée cubique faces centrées. Nous avons également montré qu'un nombre important de particules présentent des facettes (001) et sont donc des cuboctaèdres tronqués. Nous avons observé, pour un des échantillons, la présence de particules d'oxyde de fer dans les prélèvements à haute température réalisés au cours de la synthèse, mais pas dans le produit final. Pour expliquer que les particules d'oxyde de fer ne sont présentes que dans les prélèvements, nous supposons qu'elles se forment après le prélèvement, à partir des précurseurs de fer présents dans la solution lorsque celle-ci est brusquement refroidie sous air.

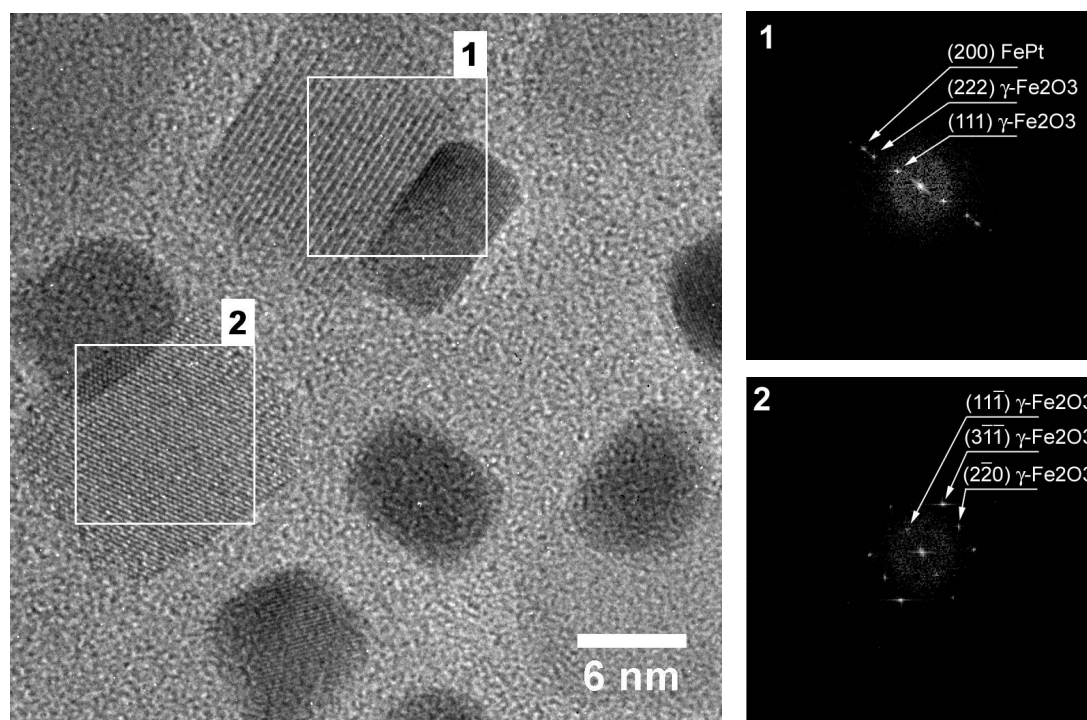


FIG. 4.24 – Cliché MET en haute résolution de la figure 4.23 (b). Pour la zone (1), une transformée de FOURIER fait apparaître le plan  $\{111\}$  ( $d = 4.83 \text{ \AA}$ ) de la maghémite (le deuxième ordre est également visible) et le plan  $\{200\}$  ( $d = 1.94 \text{ \AA}$ ) du FePt. On peut remarquer une relation d'épitaxie entre ces deux familles de plans. La particule de maghémite de la zone 2 est orientée suivant la direction  $\langle 112 \rangle$ . Les plans  $(11\bar{1})$  ( $d = 4.83 \text{ \AA}$ ),  $(2\bar{2}0)$  ( $d = 2.96 \text{ \AA}$ ) et  $(3\bar{1}\bar{1})$  ( $d = 2.52 \text{ \AA}$ ) ont pu être identifiés.

## Étude de la composition par micro-analyse X

Les mesures de composition ont été réalisées par micro-analyse X (description de cette technique au §4.1.2).

Pour les échantillons synthétisés à l'aide de ce protocole, nous constatons que la composition atomique en fer des nanoparticules est seulement de l'ordre de 26% alors que deux fois plus de fer que de platine était présent au départ. Dans des conditions similaires, la composition des nanoparticules synthétisées par M. CHEN et al. est la suivante :  $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$  [77]. Ces derniers proposent le modèle suivant pour la croissance des nanoparticules : (1) des nucléi riches en platine sont formés par la réduction du  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et la décomposition du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . (2) Des atomes de fer se déposent sur les nucléi existant pour former des particules riches en platine au cœur et riches en fer en surface. (3) la diffusion atomique lors de la phase de reflux à  $300^\circ\text{C}$  conduit à des particules de FePt homogène en composition. Vu la faible proportion de fer dans l'échantillon ( $\text{Fe}_{26}\text{Pt}_{74}$ ), il semblerait que dans notre cas, la croissance des nanoparticules s'arrête à l'étape 1, c.-à-d. à la formation de nucléi riches en platine. Mais cela est incohérent avec la taille moyenne des particules (7 nm), taille très supérieure à celle qui permettrait de les qualifier de nucléi. De plus, nous avons

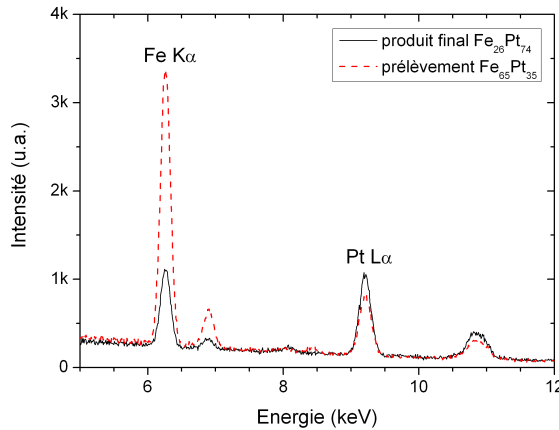


FIG. 4.25 – Analyse EDX pour les particules synthétisées avec un fort excès de  $Fe(CO)_5$  (rapport  $Fe(CO)_5/Pt(acac)_2=3$ ). Le produit final ne contient que 26% de fer alors que le prélèvement au cours de la synthèse contient 65% de fer. Cette différence s'explique par la présence de particules d'oxyde de fer dans le prélèvement mais pas dans le produit final.

vu dans l'étude MET que la taille moyenne de ces particules augmente au cours de la synthèse (fig. 4.20). Par contre, la composition atomique de ces nanoparticules de FePt évolue peu au cours de la synthèse puisque la micro-analyse X d'un prélèvement donne une composition de  $Fe_{22}Pt_{78}$  très similaire à celle du produit final (tableau 4.8).

L'échantillon préparé avec un fort excès de  $Fe(CO)_5$  (rapport  $Fe(CO)_5/Pt(acac)_2=3$ ; cf. p. 102) montre la même valeur pour la composition atomique des particules :  $Fe_{26}Pt_{74}$ . Ainsi, la composition atomique des nanoparticules de FePt ne dépend pas du rapport des précurseurs de fer et de platine. Ce dernier échantillon apporte un élément de réponse concernant ce que devient le  $Fe(CO)_5$  excédentaire. En effet, contrairement au produit final qui est pauvre en fer, les prélèvements effectués au cours de cette synthèse ont une proportion atomique de fer beaucoup plus élevée (65% de fer). L'analyse en METHR montre que ces prélèvements contiennent, en plus des particules de FePt, des particules d'oxyde de fer qui ne sont pas présentes dans le produit final. La formation de ces particules d'oxyde de fer a probablement lieu lors du brusque refroidissement sous air de la solution prélevée : la grande proportion de fer sous forme moléculaire présent dans la solution s'oxyderait à ce moment là pour former des particules d'oxyde de fer. Notons que cette grande quantité de fer qui reste en solution, ne réagit pas pour former des particules de FePt lorsque la durée de la synthèse est augmentée.

TAB. 4.8 – Composition atomique des nanoparticules de FePt déterminée par microanalyse X.

Échantillon		Fer At%	phase
$Fe(CO)_5/Pt(acac)_2 = 2$	prélèvement	23(1)	FePt
	produit final	26(1)	FePt
$Fe(CO)_5/Pt(acac)_2 = 3$	prélèvement	64(1)	FePt + $\gamma$ - $Fe_2O_3$
	produit final	26(1)	FePt

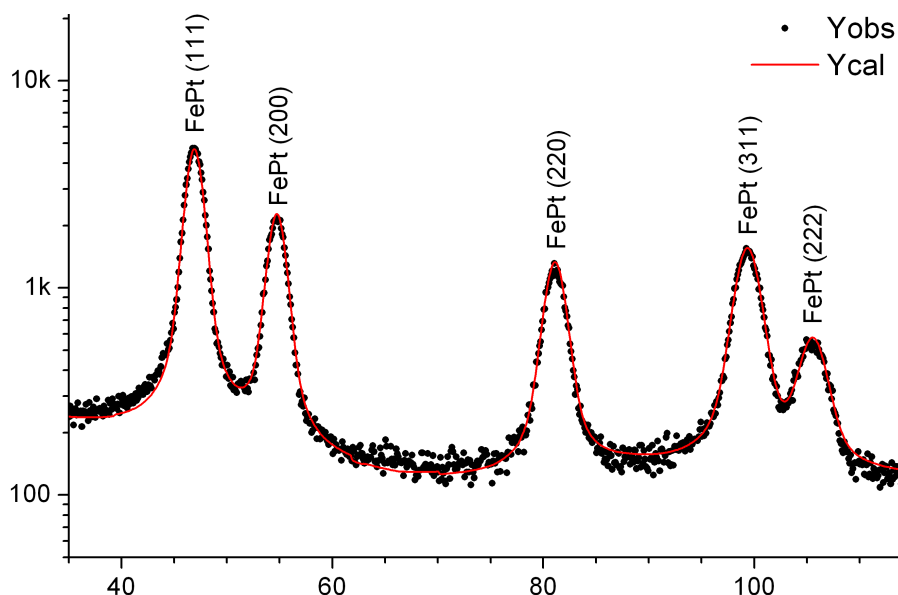


FIG. 4.26 – Diagramme de diffraction (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) de nanoparticules de FePt synthétisées avec le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether ( $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2=2$ , rampe de température  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Le diagramme de diffraction simulé (—) obtenu après minimisation de l'erreur par le logiciel Fullprof est superposé aux points expérimentaux ( $\bullet$ ).

## Diffraction de rayons X

À partir des résultats de MET et de micro-analyse X, nous avons montré que les nanoparticules de FePt synthétisées par ce protocole présentent une taille moyenne de 7 nm et sont riches en platine ( $\text{Fe}_{26}\text{Pt}_{74}$ ). Nous allons maintenant discuter des résultats des mesures de diffraction de rayons X.

La figure 4.26 présente le diagramme de diffraction expérimental ( $\bullet$ ), et le diagramme simulé (—), obtenus pour les particules synthétisées avec un rapport  $\text{Fe}(\text{CO})_5 / \text{Pt}(\text{acac})_2=2$  et une rampe de température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les pics de diffraction sont identifiés comme étant les 5 premières réflexions de la structure cubique faces centrées de la phase chimiquement désordonnée du FePt. Pour tous les échantillons synthétisés à l'aide de ce protocole, aucun pic de surstructure n'a été identifié confirmant ainsi que les particules synthétisées par ce protocole sont chimiquement désordonnées. Ces résultats sont en accord, d'une part avec ceux de la microscopie électronique en transmission, et d'autre part avec ceux publiés par d'autres équipes travaillant sur le même protocole.

Les paramètres structuraux obtenus après un ajustement de paramètres avec le logiciel Fullprof sont un paramètre de maille égal à  $3.891 \text{ \AA}$  et une taille apparente des cristallites de  $6.5 \text{ nm}^8$ . La présence de défaut structuraux dans les particules (macles, surface mal cristallisée, ...) permet d'expliquer que la taille apparente des

<sup>8</sup>pour plus de précision sur l'utilisation de Fullprof pour simuler le diagramme de diffraction des nanoparticules de FePt, voir le paragraphe 4.1.2



TAB. 4.9 – Données cristallographiques et valeurs ajustées (Fullprof) des paramètres structuraux pour les nanoparticules de FePt synthétisées avec le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether ( $Fe(CO)_5/Pt(acac)_2=2$ , rampe de température  $5^\circ C/min$ ). Les prélèvements correspondent à ceux présentés dans la figure 4.20.

Prélèvement	a (Å)	Longueur de cohérence (nm)	Diamètre des cristallites (nm)	$R_B$ (%) <sup>a</sup>
1	3.9021(30)	3.4(2)	4.5(3)	9.81
2	3.8907(18)	5.0(3)	6.7(4)	12.3
4	3.8893(21)	4.9(3)	6.5(4)	15.6
5	3.8895(16)	4.8(2)	6.4(3)	10.6
6	3.8904(10)	5.0(2)	6.7(3)	7.6
produit final	3.8909(20)	4.9(3)	6.5(4)	11.8

<sup>a</sup> Facteur mesurant la qualité de l'ajustement :  $R_B = \sum_j |I_j(\text{obs}) - I_j(\text{calc})| / \sum_j |I_j(\text{obs})|$

cristallites soit inférieure à la taille moyenne des particules déterminée en MET. À partir des données sur la variation du paramètre de maille de nanoparticules d'alliage  $Fe_xPt_{1-x}$  en fonction de la composition  $x$  (voir figure 2.3), nous avons estimé la composition moyenne des cristallites à la valeur  $Fe_{27}Pt_{73}$ . La composition du cœur cristallisé est donc très proche de la composition globale déterminée en EDX. Ainsi, contrairement aux particules de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, celles obtenues à partir du protocole B ne présentent pas de structure cœur-coquille.

L'étude de l'évolution du paramètre de maille des particules de FePt au cours de la synthèse, montre que la composition des cristallites évolue très peu (tableau 4.9). En effet, à partir du prélèvement n°2 (juste avant le palier à  $240^\circ C$ ) le paramètre de maille des particules, et donc la composition, a atteint sa valeur finale  $a = 3.890$  Å. On remarque que le paramètre de maille diminue nettement entre le prélèvement n°1 (10 min après l'injection du  $Fe(CO)_5$  dans la solution) et le deuxième prélèvement. Cela indique un léger enrichissement en fer du cœur de la particule au début de la synthèse mais pas suffisant pour obtenir des particules de FePt équiatomique. Nos résultats sont donc en désaccord avec le modèle proposé par CHEN et al. pour la croissance des particules de FePt issues du protocole B : du fer se dépose à la surface de nucléi riches en platine et par un phénomène de diffusion atomique l'alliage  $Fe_{50}Pt_{50}$  est formé. Nous observons que les nucléi restent riches en platine. Comme au cours de la synthèse, la proportion en fer au cœur de la particule et la composition globale mesurée en EDX sont plus ou moins constantes, on peut en conclure que la croissance des particules se fait par un apport plus important d'atomes de platine que d'atomes de fer.

## Conclusions

Les nanoparticules de FePt synthétisées par ce protocole ont un diamètre moyen d'environ 7 nm et cristallisent dans la structure cubique faces centrées correspondant à la phase chimiquement désordonnée. Comme pour le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctyle-



ther, l'étude en diffraction de rayons X montre que le cœur cristallisé des nanoparticules est riche en platine ( $\text{Fe}_{26}\text{Pt}_{74}$ ). Cependant, nous observons la même valeur pour la composition globale des particules déterminée en EDX. Nous en concluons que dans ce cas, les particules ne présentent pas de structure cœur coquille. Cette synthèse a été reproduite plusieurs fois et les mêmes résultats ont toujours été obtenus. La raison pour laquelle nos résultats sont différents de ceux de CHEN et al., qui eux obtiennent des particules stoechiométriques avec ce même protocole, n'est pas connue. Comme la composition globale des nanoparticules est riche en platine, nous n'obtenons pas la phase  $\text{L1}_0$  après un recuit à  $650^\circ\text{C}$ .

### 4.2.3 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des différents échantillons obtenus à partir de cette synthèse étant très similaires, nous ne présenterons que celles relatives à l'échantillon synthétisé avec les paramètres suivant :  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2=2$ , rampe de température  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### Estimation de l'anisotropie magnétique

La température de blocage  $T_B$  de ces nanoparticules est égale à 32 K, et à partir du volume moyen ( $177 \text{ nm}^3$ ) déterminé en microscopie électronique en transmission, nous avons estimé la valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $\langle K_{eff} \rangle$  à  $6.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ , valeur très inférieure à celle de la phase  $\text{L1}_0$  de l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ). Cette faible valeur d'anisotropie indique que les particules ne sont pas dans la phase  $\text{L1}_0$ , mais dans la phase chimiquement désordonnée, confirmant ainsi les résultats obtenus en diffraction de rayons X.

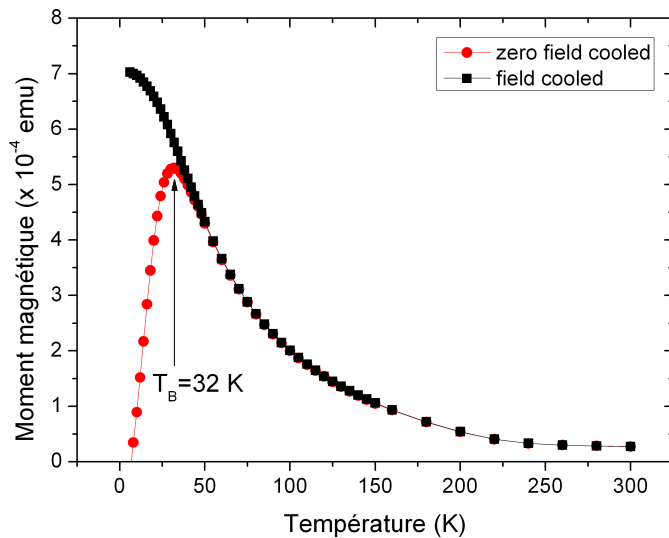


FIG. 4.27 – Variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC (avec un champ magnétique  $H = 100 \text{ Oe}$ ) pour l'échantillon préparé à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether.

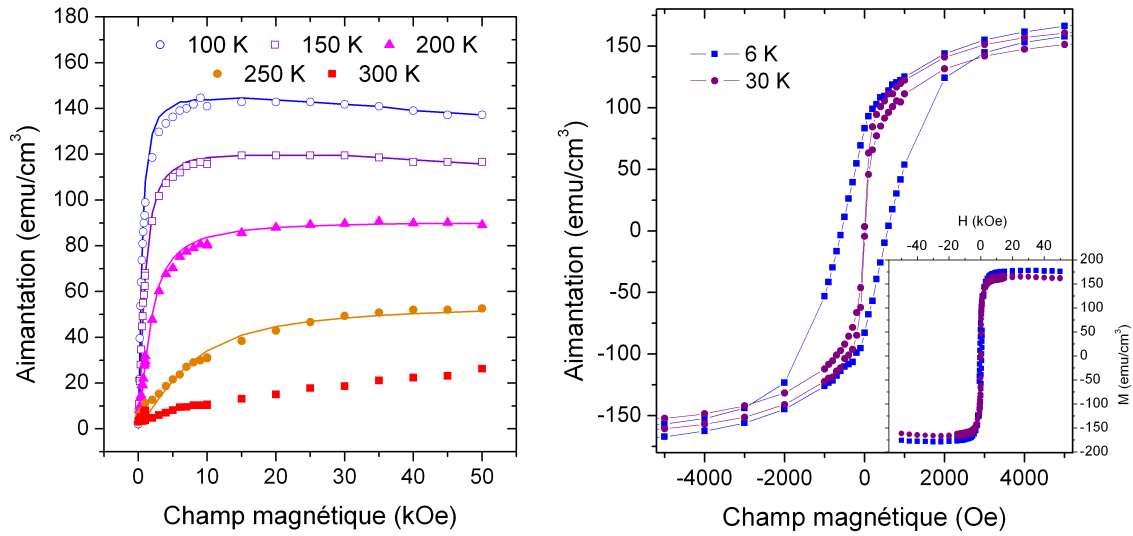


FIG. 4.28 – Cycles d’hystérésis de nanoparticules de  $FePt$  issues du protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether ( $Fe(CO)_5/Pt(acac)_2=2$ , rampe de température  $5^\circ C/min$ ). Pour les cycles d’aimantation mesurés à une température supérieure ou égale à 100 K, le trait plein correspond au meilleur ajustement obtenu avec la loi de LANGEVIN et une composante diamagnétique.

### Cycles d’hystérésis

Des cycles d’aimantation mesurés à différentes températures ont été réalisés (figure 4.28) et les résultats obtenus (champ coercitif  $H_c$ , l’aimantation à saturation  $M_s$ , rémanence réduite  $S = M_r/M_s$ ) sont rassemblés dans le tableau 4.10.

Comme pour les particules de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctyléther, nous observons que l’aimantation à saturation de ces nanoparticules de  $FePt$  est très faible (179  $emu/cm^3$  à 6 K) par rapport à l’aimantation de l’alliage massif  $Fe_{50}Pt_{50}$ . La faible proportion d’atomes de fer dans ces particules ( $Fe_{26}Pt_{74}$ ) combinée à des effets de surface (surface rendue non magnétique par son interaction avec les ligands) peuvent expliquer cette faible valeur. On remarque que pour des températures inférieures à

TAB. 4.10 – Données magnétiques extraites des cycles d’aimantation mesurés à différentes températures pour les nanoparticules de  $FePt$  issues du protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dibenzylether.

Température (K)	$M_s$ ( $emu/cm^3$ )	$H_C$ (Oe)	$S = M_r/M_s$
6	179	600	0.46
30	170	$\approx 0$	0.02
100	148	0	0
150	122	0	0
200	91	0	0
250	60	0	0
300	31	0	0

200 K, l'aimantation diminue linéairement avec le champ magnétique au-delà de 30 kOe. Cette diminution pourrait provenir de la contribution diamagnétique du substrat de silicium. Ainsi, contrairement aux particules synthétisées par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, dont l'aimantation n'est toujours pas arrivée à saturation pour un champ magnétique de 50 kOe, l'aimantation de celles obtenues à partir de ce protocole sature dès 30 kOe. La présence de la coquille de fer oxydée à la surface des particules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether pourrait être à l'origine de cette approche à saturation très lente.

Le cycle d'hystérésis mesuré à 6 K présente une très faible valeur du champ coercitif ( $H_C = 600$  Oe), compatible avec la faible valeur de la constante d'anisotropie calculée à partir de la température de blocage ( $\langle K_{eff} \rangle = 6 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>). Pour les cycles d'aimantation mesurés dans l'état superparamagnétique ( $T > 32$  K), nous avons pu ajuster les courbes d'aimantation avec une loi de LANGEVIN, en tenant compte de la contribution diamagnétique du substrat de Si (voir figure 4.28). Cette loi de LANGEVIN reproduit assez bien l'évolution de l'aimantation pour les faibles et les fortes valeurs de champ magnétique. Cependant, la prise en compte de l'anisotropie est nécessaire pour ajuster correctement l'aimantation pour les valeurs intermédiaires du champ magnétique (cette correction a été réalisée pour les courbes d'aimantation de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether ; cf. fig. 4.16). À partir du paramètre  $x = \mu_0 m_0 H / k_B T$  de la loi de LANGEVIN (voir équation 2.5), il est possible de déterminer la valeur moyenne du moment magnétique par particule  $m_0$ . Nous obtenons les résultats suivants :

Température (K)	100	150	200
moment mag./particule ( $\times 10^{-18}$ emu)	48.3	40.8	27.6
$M(T)$ (emu/cm <sup>3</sup> )	273	231	156

L'aimantation moyenne  $M(T)$  d'une particule a été déterminée à partir du moment magnétique par particule  $m_0$  et du volume moyen des particules (177 nm<sup>3</sup>). Les valeurs d'aimantation obtenues par cette méthode sont supérieures (environ 1.8 fois plus) à celles déterminées à partir de l'approche à saturation (voir tableau 4.10). Il faut rappeler que pour obtenir l'aimantation en emu/cm<sup>3</sup> à partir de la mesure du moment magnétique (emu), nous devons connaître la masse du dépôt de particules et la proportion massique du FePt dans l'échantillon (qui contient également de la matière organique). Cette différence peut donc provenir d'une erreur sur la mesure de la masse du dépôt de particules qui est très faible, de l'ordre de 0.20 mg. Cependant, cette valeur reste très faible devant celle de l'alliage Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> et ne change pas les conclusions.

Nous remarquons également la rapide décroissance de l'aimantation à saturation (tableau 4.10) avec l'augmentation de la température, indiquant une température de CURIE relativement faible. En effet, la variation presque linéaire du cycle d'aimantation mesuré à 300 K et la très faible valeur de l'aimantation ( $M = 31$  emu/cm<sup>3</sup> à 50 kOe) suggèrent que la température de CURIE des particules est proche de la température ambiante. Pour cet échantillon, nous n'avons pas mesuré l'aimantation en fonction de la température sous un fort champ magnétique comme pour les autres

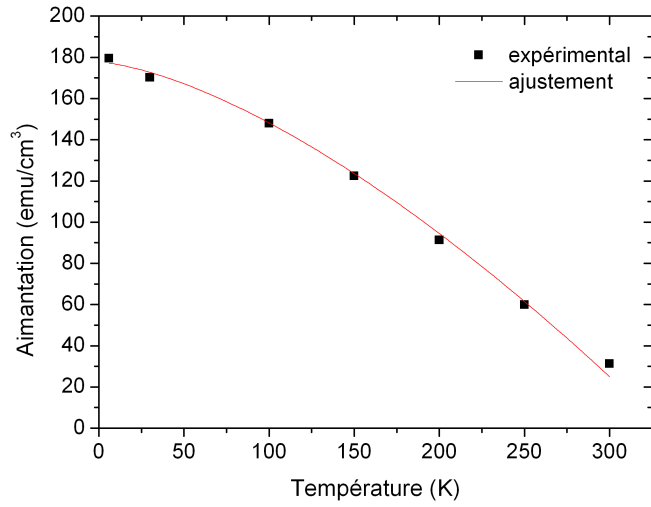


FIG. 4.29 – Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour des nanoparticules de FePt issues de la synthèse B. Les valeurs d'aimantation à saturation ont été déterminées à partir des cycles d'aimantation en utilisant une approche à saturation.

échantillons. Cependant, nous pouvons estimer la variation de l'aimantation avec la température en utilisant les cycles d'aimantation mesurés à différentes températures. Ainsi, nous avons déterminé, à partir d'une approche à saturation en  $1/H$  des différents cycles d'aimantations et en tenant compte de la contribution diamagnétique du substrat de silicium, la variation de l'aimantation à saturation des particules en fonction de la température (figure 4.29).

En utilisant l'équation 3.10 qui décrit l'évolution avec la température de l'aimantation à saturation de nanoparticules ferromagnétiques, nous obtenons une température de CURIE  $T_C = 330 \pm 10$  K et un exposant  $\alpha = 1.5 \pm 0.1$ . Cependant, il faut noter que l'utilisation de l'aimantation à saturation, déterminée à partir de l'approche à saturation en  $1/H$  des cycles d'hystérésis, plutôt que celle mesurée en fonction de la température sous un champ magnétique de 50 kOe, conduit systématiquement à des valeurs plus élevées pour la température de CURIE. En effet, pour les protocoles A et C, une température de Curie d'environ 270 K a été obtenue à partir de la mesure de l'aimantation sous un champ de 50 kOe en fonction de la température, alors que celle déterminée à partir de l'approche à saturation des cycles d'aimantations est de l'ordre de 350 K. Pour tous les échantillons étudiés, nous observons que cette dernière méthode donne des valeurs pour la température de CURIE supérieures d'environ 30% à celles déterminées à partir de la mesure de l'aimantation en fonction de la température sous un champ de 50 kOe. Cette différence provient peut-être du fait que pour les cycles mesurés à haute température, l'aimantation varie pratiquement linéairement et l'extrapolation pour un champ infini (approche à saturation) surestime alors la valeur de l'aimantation. Pour pouvoir comparer le résultat obtenu sur cette synthèse avec ceux correspondant à d'autres protocoles de synthèse, nous avons pris en compte cet écart de 30%. Nous obtenons alors la valeur suivante pour la température de CURIE des particules synthétisées avec le protocole B :  $T_C = 250$  K.

D'après l'étude menée par KUSSMAN et al. sur la variation de la température de CURIE avec la composition  $x$  pour l'alliage massif  $Fe_xPt_{1-x}$  [48], une température de Curie de  $T_C = 250$  K correspond bien à celle attendue pour un alliage de composition

Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>.

En conclusion, les mesures magnétiques réalisées sur les nanoparticules de FePt synthétisées d'après le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  *dibenzylether* sont en accord avec la structure déterminée à partir de l'étude structurale (DRX et EDX) : une particule homogène en composition et riche en platine (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>).

#### 4.2.4 Conclusion

Nous avons synthétisé des nanoparticules de FePt à l'aide du protocole de synthèse proposé par CHEN *et al.*[77]. L'étude de la structure cristallographique de ces particules de FePt par diffraction des rayons X (DRX) montre qu'elles cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées correspondant à la phase chimiquement désordonnée. Les mesures globales de composition (EDX) révèlent qu'elles sont globalement pauvres en fer : Fe<sub>26</sub>Pt<sub>74</sub>. La valeur élevée du paramètre de maille ( $a=3.89$  Å) de ces nanoparticules de FePt est également cohérent avec cette composition. La même conclusion est obtenue à partir de la température de CURIE, de l'ordre de 250 K, qui correspond à un alliage pauvre en fer (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>).

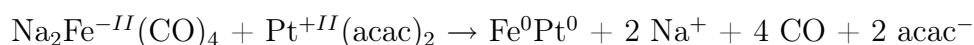
La constante d'anisotropie des particules déterminée à partir de mesures ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) est très faible ( $< 10$  % de celle de la phase L1<sub>0</sub>), confirmant ainsi la présence de la phase chimiquement désordonnée. Enfin, la faible valeur de l'aimantation à saturation observée pour ces particules peut s'expliquer par leur faible concentration atomique en fer et également par l'existence d'une surface non magnétique du fait de son interaction avec les ligands.

Ainsi, contrairement aux particules synthétisées avec le protocole A  $Fe^0 Pt^{2+}$  *dioctylether*, celles obtenues avec ce protocole présentent une structure homogène en composition (pas de cœur-coquille) mais globalement pauvre en fer (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Nous verrons dans la suite que cette structure est directement liée à l'utilisation d'un fort excès de ligands.

### 4.3 Protocole C : $Fe^{2-} Pt^{2+}$ *dioctylether*

#### 4.3.1 Description du protocole de synthèse

YU *et al.* ont montré que l'utilisation du Fe(CO)<sub>5</sub> produit des particules de FePt présentant une forte dispersion dans leur composition chimique [83] (voir pages 38-39 pour plus de précision). D'après l'étude de NGUYEN *et al.*, un meilleur contrôle de la composition chimique est obtenu en utilisant le réactif de COLLMAN (Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>) comme précurseur de fer et comme agent réducteur du Pt(acac)<sub>2</sub> [85]. En effet, la réaction mise en jeu peut s'écrire formellement comme :



Cette réaction assure, a priori, une stoechiométrie 1 pour 1 ainsi qu'une composition homogène au sein de la particule.

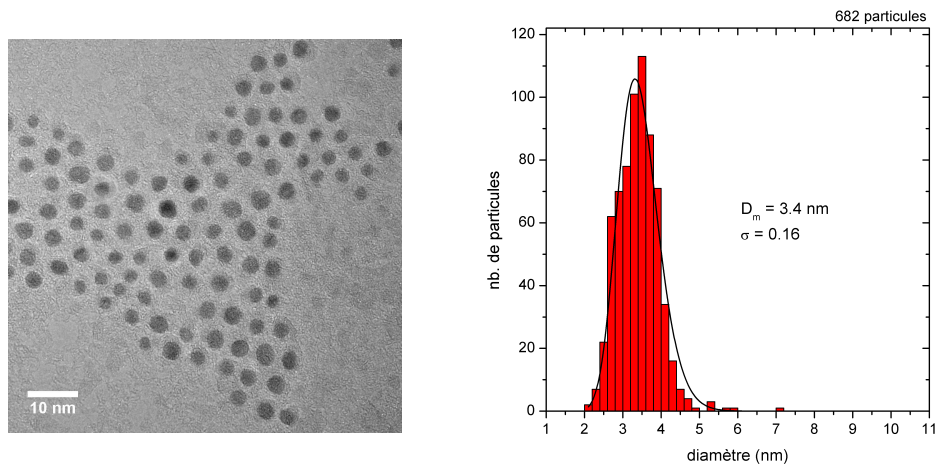


FIG. 4.30 – Cliché de microscopie électronique en transmission obtenu sur un dépôt de nanoparticules de FePt issues de la synthèse C et distribution de tailles correspondant.

Afin d'étudier l'influence du réactif de COLLMAN sur les propriétés structurales des particules de FePt, nous avons repris le protocole A en apportant les modifications suivantes : le  $Fe(CO)_5$  est remplacé par le  $Na_2Fe(CO)_4$ , le rapport [précurseur Fe]/[précurseur Pt] est égal à 1, et l'hexadecanediol est supprimé. Le lecteur pourra se reporter à la page 50 pour une description plus précise du protocole.

### 4.3.2 Propriétés structurales

#### Étude par microscopie électronique en transmission

L'étude statistique de nombreuses images MET (fig. 4.30) montre que les nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole C ont un diamètre  $D_m = 3.4$  nm avec une dispersion  $\sigma = 0.16$ . Ces valeurs sont sensiblement les mêmes que pour le protocole A, ce qui indique que la nature du précurseur de fer influence peu la taille des nanoparticules de FePt. Notons enfin que nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par NGUYEN *et al.*, qui ont étudié un protocole de synthèse utilisant également le réactif de COLLMAN [85].

#### Microscopie électronique en transmission en haute résolution (METHR)

L'étude en microscopie électronique en haute résolution des nanoparticules montre qu'elles sont parfaitement cristallisées, bien que quelques unes présentent des défauts structuraux étendus tels que des macles (fig. 4.31). Comme pour les protocoles précédents, les distances inter-réticulaires mesurées sur un grand nombre de particules, correspondent aux familles de plans  $\{111\}$  ( $d_{(111)} = 2.24 \pm 0.02$  Å) et  $\{200\}$  ( $d_{(200)} = 1.94 \pm 0.02$  Å) de la structure cristalline cubique à faces centrées de la phase désordonnée du FePt.

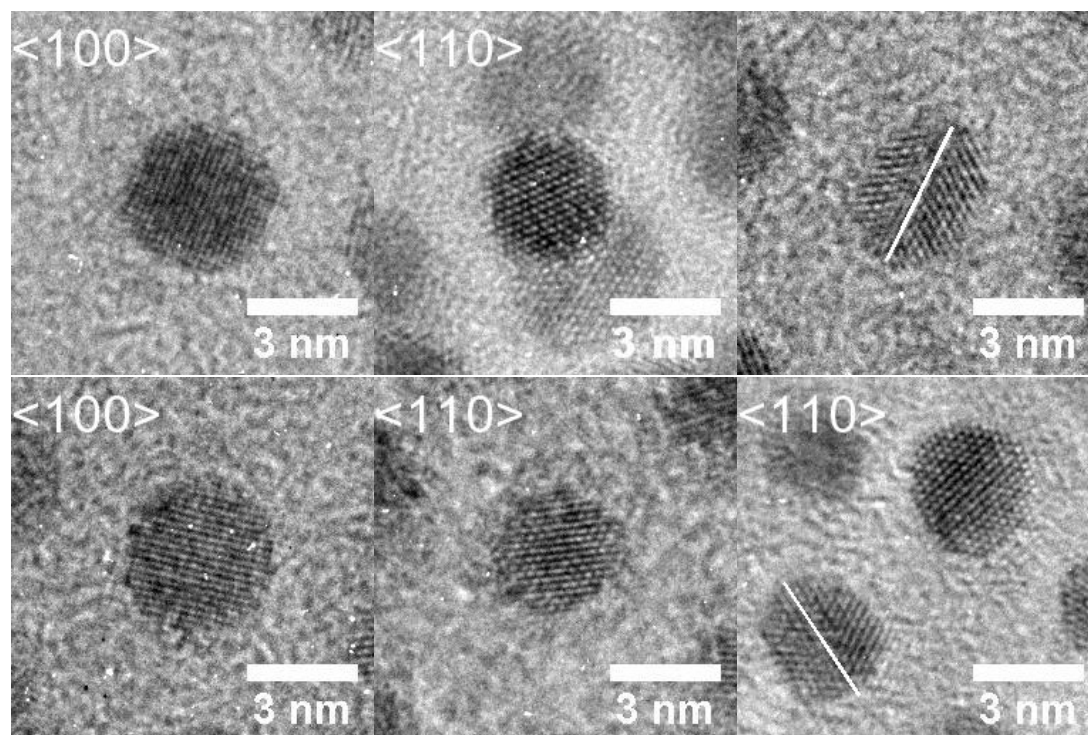


FIG. 4.31 – Clichés en haute résolution de nanoparticules de FePt issues de la synthèse  $C\ Fe^{2-}\ Pt^{2+}$  dioctylether orientées selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$ . Certaines particules présentent des défauts structuraux tels que des macles, dont le plan de macle est indiqué par une ligne blanche.

### Étude de la composition par micro-analyse X

De la même manière que pour les protocoles précédents, nous avons déterminé la composition de ces particules de FePt à l'aide de la micro-analyse X.

Dans cette synthèse, c'est le précurseur de fer, le réactif de COLLMAN, qui sert également d'agent réducteur des ions  $Pt^{2+}$  et la réaction peut être écrite schématiquement :  $Fe^{2-} + Pt^{2+} \rightarrow Fe^0 + Pt^0$ . Cette méthode présente deux principaux avantages par rapport aux autres protocoles précédemment étudiés. Premièrement, les électrons nécessaires à la réduction du  $Pt^{2+}$  étant localisés sur le complexe de fer ( $Fe(CO)_4^{2-}$ ), une stœchiométrie des particules plus proche de  $Fe_{50}Pt_{50}$  devrait être favorisée. Deuxièmement, la présence simultanée d'atomes de platine et de fer lors de l'étape de réduction devrait, à priori, conduire à un alliage où le fer et le platine sont intimement mélangés à l'échelle atomique. Ainsi, contrairement aux autres méthodes de synthèse, celle-ci devrait permettre l'obtention de particules homogène en composition chimique.

À partir des mesures de micro-analyse X, nous avons déterminé pour ces nanoparticules, la composition suivante :  $Fe_{49}Pt_{51}$ . Cette valeur de composition, proche de la stœchiométrie, correspond à celle attendue pour un rapport  $\frac{[Na_2Fe(CO)_4]}{[Pt(acac)_2]} = 1$ . Cela indique que tout le fer initialement présent dans le milieu réactionnel se retrouve dans les particules. Ce résultat confirme que l'utilisation du  $Na_2Fe(CO)_4$  à la place du  $Fe(CO)_5$  permet un meilleur contrôle de la composition atomique des par-



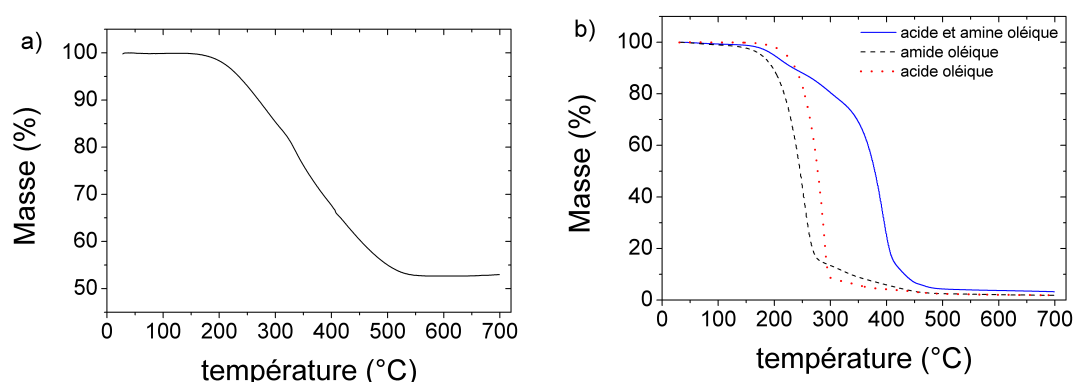


FIG. 4.32 – Perte de masse mesurée en ATG (analyse thermogravimétrique) pendant un recuit sous azote pour (a) les nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^{2-}$   $Pt^{2+}$  dioctylether, (b) les surfactants (acide oléique et amine oléique).

ticules. En effet, celle-ci correspond directement aux quantités des deux précurseurs métalliques introduites initialement dans le ballon.

Afin d'estimer la proportion de matière organique<sup>9</sup> dans cet échantillon, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG). À partir de la mesure de la variation de la masse d'un échantillon lors d'un recuit sous atmosphère contrôlée, cette technique donne accès aux cinétiques de dégradation (ou de transformations engendrant une perte de masse) du matériau étudié. Dans cette étude, l'échantillon est recuit sous un flux d'azote et la variation de masse est mesurée en fonction de la température (rampe de température de 10°C/min).

La brusque perte de masse observée à partir de 200°C est attribuée à la décomposition et l'évaporation des surfactants, et/ou du solvant (fig. 4.32a). L'analyse thermogravimétrique des surfactants (acide oléique et amine oléique) a été réalisée et nous remarquons également une brusque perte de masse vers 200°C (fig. 4.32b). À noter que pour le mélange acide oléique/amine oléique, la perte de masse est moins rapide que pour les surfactants purs. La formation de liaisons hydrogène entre les groupements carboxyliques et amines des deux surfactants pourrait expliquer ce résultat. On observe une décomposition totale des surfactants pour une température supérieure à 500°C, comme l'atteste la masse proche de 0 pour cette température. Dans le cas des particules de FePt, nous pouvons donc attribuer la masse restante (53%) à l'alliage FePt (l'échantillon contient donc 47% en masse de surfactants).

Cette même analyse a été réalisée sur les particules de la synthèse A ( $Fe^0$   $Pt^{2+}$  dioctylether) et nous obtenons que la proportion massique de FePt dans cet échantillon est de 77%, valeur proche de celle obtenue par l'analyse massique élémentaire de ce même échantillon (73%, voir le tableau 4.1 à la page 78). La quantité de surfactants recouvrant la surface des particules est donc plus importante pour le protocole C que pour le protocole A.

Nous allons maintenant étudier les propriétés structurales de ces nanoparticules de FePt. Il est attendu, d'après le processus de réduction du platine discuté précé-

<sup>9</sup>Surfactants présents à la surface des particules.



demment, que les particules présentent une structure homogène, c-à-d. que la composition déterminée à partir du paramètre de maille soit la même que la composition globale déterminée en EDX :  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ .

## Diffraction de rayon X

Nous avons vu précédemment à partir de l'étude en microscopie électronique en transmission que seules des particules de FePt sont présentes dans l'échantillon (pas de particules d'oxyde de fer). La concentration atomique en fer déterminée en micro-analyse X,  $\text{Fe At}\% = 49(1)$ , peut donc être intégralement attribuée aux nanoparticules de FePt. Cependant, ce résultat ne nous renseigne pas sur d'éventuelles inhomogénéités dans la composition chimique au sein d'une même particule. Pour cela, la détermination de la composition chimique du cœur cristallisé, déduite de la mesure du paramètre de maille en diffraction de rayons X, va nous informer si la structure de ces particules est similaire ou non à celle des particules synthétisées par le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dioctylether* (cœur riche en Pt et surface riche en Fe). Cette hypothèse d'une structure hétérogène en composition est discutée en détail à la page 83.

La figure 4.33 présente les diagrammes de diffraction, expérimental ( $\bullet$ ) et simulé par le logiciel *Fullprof* ( $-$ ), obtenus pour les particules de  $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$  synthétisées à partir du protocole C. Les pics de diffraction sont identifiés comme étant ceux de la structure cubique à faces centrées de la phase chimiquement désordonnée du FePt. Pour tous les échantillons synthétisés à l'aide de ce protocole, aucun pic de sur-structure n'a été identifié confirmant ainsi que les particules sont dans la phase chimiquement désordonnées. Ces résultats sont en accord d'une part avec ceux de la microscopie électronique en transmission, et d'autre part avec ceux publiés par NGUYEN *et al.* [85].

Les paramètres structuraux obtenus après un ajustement de paramètre avec le logiciel *Fullprof* donne un diamètre moyen des cristallites de  $3.0(1)$  nm et un paramètre de maille égal à  $3.8822(34)$  Å. Contre toute attente, nous obtenons la même valeur du paramètre de maille que pour les nanoparticules présentant un cœur riche en platine ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). Ce résultat est étonnant car, chaque atome de platine étant réduit par une molécule de précurseur de fer, on s'attend à une composition homogène dans les particules. Il est intéressant de remarquer que NGUYEN *et al.* ont obtenu, pour les particules synthétisées avec le  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  dans le *dioctylether*, une valeur similaire à celle que nous observons pour le paramètre de maille :  $a = 3.887(4)$  Å [85]. Cependant, ces auteurs ne donnent aucune explication concernant cette valeur relativement différente de l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $a = 3.841$  Å).

## Conclusions

Les nanoparticules de FePt synthétisées par ce protocole ont un diamètre moyen d'environ 3.4 nm et cristallisent dans la structure cubique à faces centrées correspondant à la phase chimiquement désordonnée. Comme pour le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dioctylether*, l'étude en diffraction de rayons X montre que le cœur cristallisé des

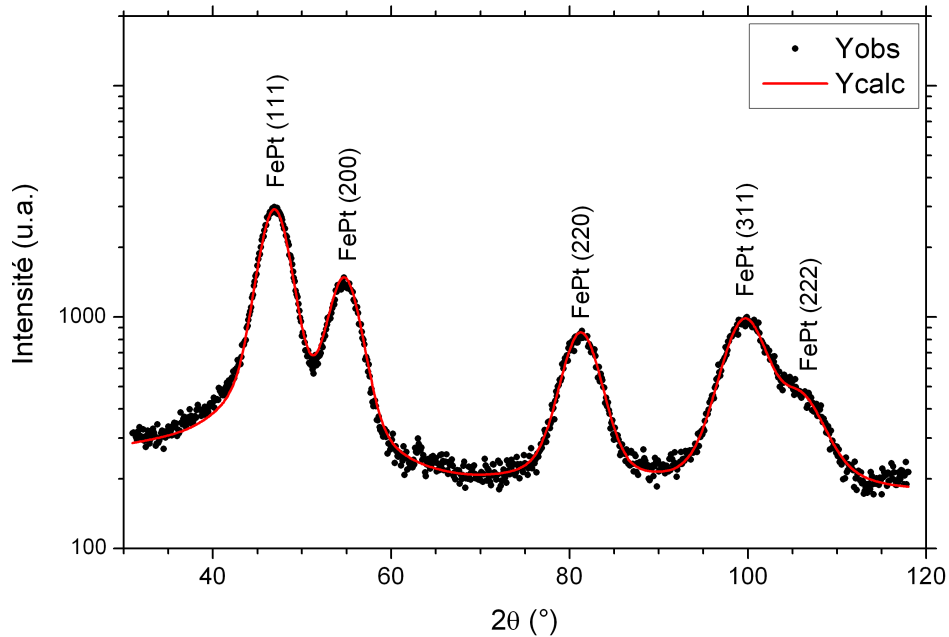


FIG. 4.33 – Diagramme de diffraction de rayons X (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) obtenu pour des nanoparticules de  $Fe_{49}Pt_{51}$  synthétisées à partir du protocole  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  dioctylether. Le diagramme de diffraction simulé (—) obtenu après minimisation de l'erreur par le logiciel Fullprof est superposé aux points expérimentaux (●).

nanoparticules est riche en platine ( $Fe_{30}Pt_{70}$ ). La composition globale mesurée en EDX montre qu'elle est proche de la stœchiométrie ( $Fe_{49}Pt_{51}$ ). De, plus aucune autre phase contenant du fer, telle que des particules d'oxyde de fer, n'a été observée, que ce soit en microscopie électronique ou en diffraction de rayons X. On peut donc en conclure que, comme pour le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, les particules de FePt synthétisées par ce protocole présentent un cœur riche en platine et une surface riche en fer. Ce résultat est assez surprenant puisque d'après les réactions chimiques mises en jeu -réduction du  $Pt^{2+}$  par le précurseur de fer  $Fe(CO)_4^{2-}$ - on devrait s'attendre à obtenir des particules de composition plus homogène. Nous verrons à la fin de ce chapitre que le modèle de croissance proposé pour ce type de synthèse explique la formation de cette structure cœur-coquille.

### 4.3.3 Propriétés magnétiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques de ces nanoparticules de FePt. Une description des protocoles de mesures est donnée au paragraphe §3.4.2.

Les résultats de l'étude structurale des nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  dioctylether, semblent indiquer qu'elles présentent également une structure cœur coquille : un cœur riche en platine et une surface riche en fer. Nous verrons dans la suite que les propriétés magnétiques de ces nanoparticules sont

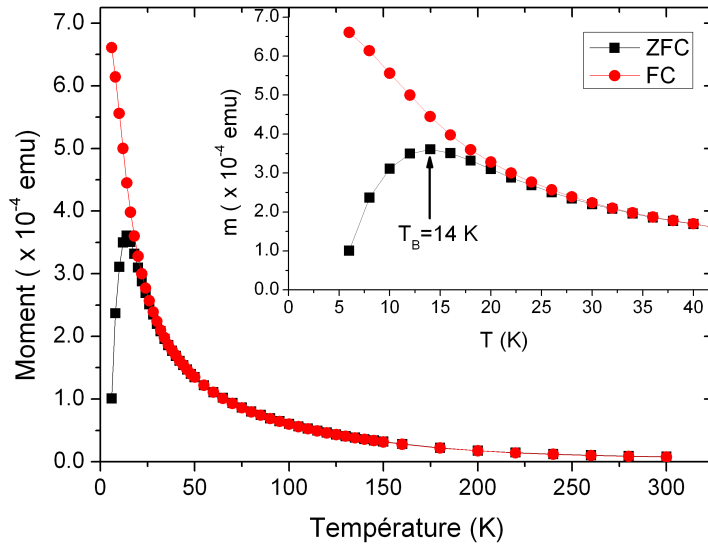


FIG. 4.34 – Variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC (avec un champ magnétique  $H = 100$  Oe) pour les nanoparticules de FePt préparées à partir du protocole  $\text{Fe}^{2+}\text{Pt}^{2+}$  dioctylether. L'encadré présente une vue élargie des faibles valeurs de température.

similaires à celles obtenues avec le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, et confirme ainsi cette structure cœur coquille.

### Estimation de la constante d'anisotropie

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'estimation de la constante d'anisotropie déterminée à partir de mesures ZFC-FC (fig. 4.34). La température de blocage  $T_B$  de ces nanoparticules est égale à 14 K, et à partir du volume moyen ( $23 \text{ nm}^3$ ) déterminé en microscopie électronique en transmission, nous avons estimé la valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $\langle K_{eff} \rangle$  à  $2.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , valeur très inférieure à celle de la phase  $L1_0$  de l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ). Cette faible valeur d'anisotropie indique que les particules ne sont pas dans la phase  $L1_0$ , mais dans la phase chimiquement désordonnée, confirmant ainsi les résultats obtenus en diffraction de rayons X.

### Cycles d'hystérésis

Nous avons également étudié le comportement magnétique des nanoparticules en fonction du champ magnétique appliqué. Plusieurs cycles d'aimantation à différentes températures ont été réalisés (figure 4.35).

Comme pour les particules de la synthèse  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, nous observons que l'aimantation à saturation de ces nanoparticules de FePt est très faible ( $200 \text{ emu/cm}^3$  à 6 K) par rapport à l'aimantation de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  ( $1140 \text{ emu/cm}^3$ ). De même, la faible proportion d'atomes de fer au cœur des particules ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ), combinée à une surface, riche en fer, rendue non magnétique par son interaction avec les stabilisants, peuvent expliquer cette faible valeur.

Seul le cycle d'aimantation mesurée à 6 K, température inférieure à la température de blocage des particules ( $T_B = 14 \text{ K}$ ), présente un cycle d'hystérésis ouvert. Pour les cycles d'aimantation mesurées à 50 K et 300 K, les particules sont dans

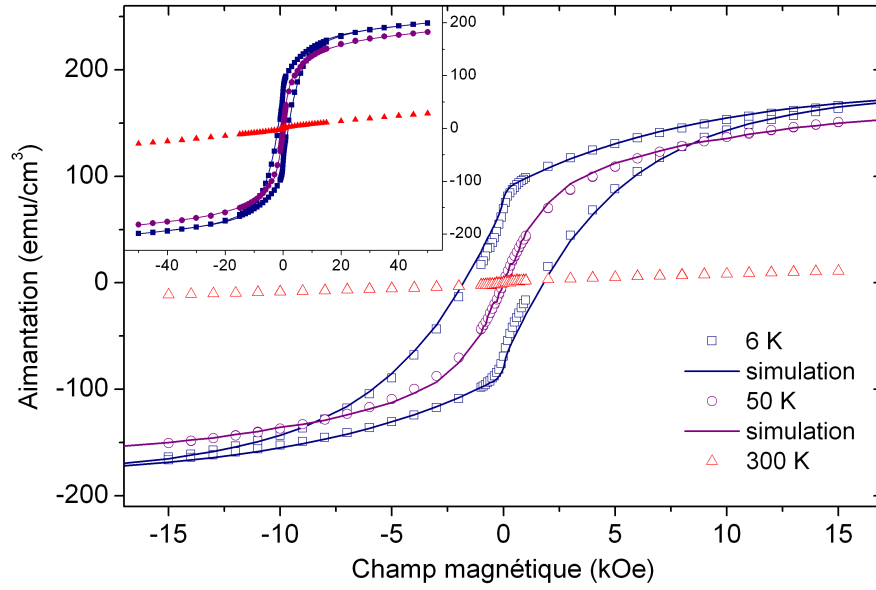


FIG. 4.35 – Cycles d'hystérésis de nanoparticules de  $\text{FePt}$  issues du protocole  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Les courbes en trait plein correspondent aux cycles d'aimantation simulés à l'aide du modèle décrit dans le paragraphe §3.4.2. L'encadré présente les mêmes cycles d'aimantation pour des valeurs de champ magnétique plus grandes.

l'état superparamagnétique et à la fois le champ coercitif  $H_c$  et la rémanence  $r$  sont nuls. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Température (K)	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_C$ (Oe)	$r = M_r/M_s$
6	214	1800	0.33
50	196	0	0
300	36	0	0

Pour le cycle d'hystérésis mesurée à 6 K, nous remarquons la faible valeur de la rémanence ( $r = 0.33$ ) par rapport à la valeur attendue ( $r = 0.5$ ) pour une assemblée de particules d'anisotropie uniaxiale dont les axes sont aléatoirement orientées. Le fait qu'une partie des particules soient superparamagnétiques peut expliquer la faible valeur de la rémanence, car elles ne contribuent pas à l'aimantation en champ nul.

En effet, la température de blocage est relativement faible ( $T_B = 14$  K) et la présence d'une large distribution dans les valeurs de la constante d'anisotropie et du volume des particules, implique que, même à une température de 6 K, une partie non négligeable des particules sont superparamagnétiques.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons simulé ce cycle d'aimantation à 6 K à l'aide du modèle présenté au chapitre §3.4.2. Nous avons utilisé une boîte de calcul contenant 2000 particules et la température adimensionnelle  $T^* = T/T_B = 6/14$ . Nous pouvons remarquer sur la figure 4.35, que l'introduction d'une distribution log-normale des constantes d'anisotropie permet de reproduire correctement le cycle d'aimantation expérimental mesuré à 6 K. Les paramètres obtenus pour le meilleur ajustement sont  $\sigma_K = 0.55$  et  $H_A = 15$  kOe. La valeur de la dispersion des constantes

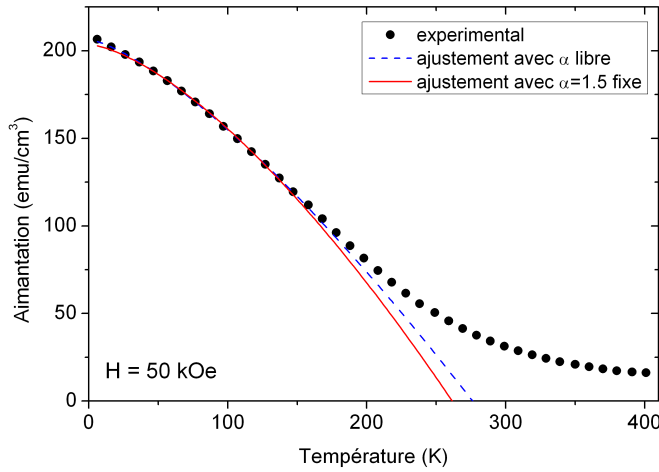


FIG. 4.36 – Variation de l'aimantation en fonction de la température, sous fort champ magnétique, pour les nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $\text{Fe}^{2+}\text{-Pt}^{2+}$  dioctylether. Cette courbe a été ajustée à l'aide d'une loi en puissance, d'une part en fixant l'exposant à  $3/2$  et d'autre part en le laissant libre.

d'anisotropie ( $\sigma_K = 0.55$ ) est proche de celle obtenue pour la synthèse A ( $\sigma_K = 0.5$ ). Le moment magnétique moyen par particule estimé à partir de  $H_A$  et  $T_B$  (équation 4.2) est de  $\langle MV \rangle = 6.5 \times 10^{-18}$  emu, soit une aimantation moyenne de  $280 \text{ emu/cm}^3$  en admettant en première approximation que le volume magnétique moyen corresponde au volume physique moyen déterminé en MET ( $\langle V \rangle = 23 \text{ nm}^3$ ). Cette valeur est proche de celle obtenue à partir de l'approche à saturation pour ce même cycle ( $M_s = 214 \text{ emu/cm}^3$ ) et de celle obtenue pour les particules synthétisées par le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether.

Il est également nécessaire de prendre en compte l'anisotropie magnétique des particules pour bien reproduire les cycles d'aimantation mesurés dans l'état superparamagnétique. Les simulations réalisées permettent de reproduire correctement le cycle d'aimantation mesurée à 50 K (figure 4.35).

Pour une température de mesure égale à 300 K, on observe le même comportement magnétique que pour les particules synthétisées par le protocole A : une variation linéaire de l'aimantation avec le champ magnétique. Un tel comportement, attendu pour un matériau paramagnétique, indique que la température de CURIE des nanoparticules de FePt est inférieure de la température ambiante.

### Mesures de l'aimantation en fonction de la température sous fort champ magnétique

Une façon plus directe d'estimer la température de CURIE est de réaliser des mesures d'aimantation sous fort champ (50 kOe) en fonction de la température (fig 4.36). À partir de cette mesure, nous pouvons estimer la température de CURIE en ajustant la courbe d'aimantation avec une loi en puissance, valable pour des températures faibles devant la température de CURIE (équation 3.10). Nous avons remarqué que l'ajustement réalisé en laissant l'exposant  $\alpha$  libre conduit à des valeurs inférieures à  $3/2$  (tableau 4.11). Or d'après certains travaux (voir paragraphe §3.4.2), cet exposant est supérieur ou égal à  $3/2$  pour des nanoparticules magnétiques. Cependant, les résultats obtenus en fixant l'exposant  $\alpha$  à  $3/2$  sont peu différents (tableau 4.11). D'après l'étude menée par KUSSMAN *et al.* sur la variation de la température de CURIE pour l'alliage massif  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  [48], la valeur obtenue correspond à un alliage

TAB. 4.11 – Température de CURIE déterminée à partir de l’ajustement avec une loi en puissance de la courbe d’aimantation en fonction de la température mesurée pour des particules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  dioctylether.

	$\alpha$	$T_c$	$M_s(0)$
$\alpha$ libre	1.37(1)	276(1)	206.4(2)
$\alpha = 3/2$	1.5	262(1)	203.5(4)

de composition  $Fe_{30}Pt_{70}$ . Cette valeur est proche de la composition du cœur de la particule de FePt déduite en diffraction de rayon X. La prise en compte de la diminution de la température de CURIE avec la taille des particules [39] (diminution de 13% par rapport au matériau massif de la  $T_c$  pour des particules de 3.5 nm) ne modifie pas la conclusion que les particules présentent un cœur magnétique pauvre en fer.

En conclusion, les propriétés magnétiques des nanoparticules synthétisées par le protocole  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  dioctylether, très similaires à celles des particules obtenues par le protocole  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, sont en accord avec la structure cœur (riche en platine) coquille (riche en fer) déduite des propriétés structurales. De même, la présence de cette structure n’empêche pas l’obtention de la phase chimiquement ordonnée après un recuit sous vide à 650°C (cf. §6.1).

#### 4.3.4 Conclusion

Ce protocole de synthèse utilise un précurseur de Fe qui fait office de réducteur pour le Pt. On pouvait donc s’attendre à ce que les particules synthétisées avec ce protocole soient de composition plus homogène.

Les résultats de l’étude structurale montrent au contraire que ces particules de FePt ont la même structure hétérogène que celles obtenues avec le protocole A : un cœur pauvre en fer ( $Fe_{30}Pt_{70}$ ) cristallisé dans la phase chimiquement désordonnée et magnétique entouré d’une surface riche en fer non magnétique. En effet, la micro-analyse X montre qu’elles sont globalement stœchiométriques mais la valeur élevée du paramètre de maille suggère un cœur riche en Pt. De même, la faible température de CURIE (260 K) déterminée à partir des mesures magnétiques indique que une faible concentration atomique en fer dans la partie magnétique des particules. Enfin, la faible valeur de l’aimantation à saturation observée pour ces particules peut s’expliquer par l’existence d’une surface non magnétique du fait de son interaction avec les ligands.

Les résultats, en tous points identiques à ceux obtenus avec le protocole A  $Fe^0 Pt^{2+}$  dioctylether, indiquent que la nature du précurseur de fer influence peu la structure des particules de FePt.

## 4.4 Synthèse et conclusion de l'étude comparative

Dans ce chapitre, nous allons synthétiser et comparer les résultats obtenus pour les propriétés physiques des nanoparticules synthétisées par les différents protocoles étudiés afin de mettre en évidence leurs points communs.

### 4.4.1 Propriétés structurales

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux propriétés structurales des particules de FePt, qui sont rassemblées dans le tableau 4.12.

TAB. 4.12 – *Propriétés structurales des nanoparticules de FePt synthétisées par les différents protocoles.*

	Fe <sup>0</sup> Pt <sup>2+</sup> dioctylether	Fe <sup>0</sup> Pt <sup>2+</sup> dibenzylether	Fe <sup>2+</sup> Pt <sup>2+</sup> dioctylether
diamètre moyen (nm) <sup>a</sup>	3.3	7.0	3.4
dispersion (%) <sup>a</sup>	18	7	16
composition précurseur <sup>b</sup>	Fe <sub>67</sub> Pt <sub>33</sub>	Fe <sub>67</sub> Pt <sub>33</sub>	Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>
composition globale <sup>c</sup>	Fe <sub>51</sub> Pt <sub>49</sub>	Fe <sub>26</sub> Pt <sub>74</sub>	Fe <sub>49</sub> Pt <sub>51</sub>
paramètre de maille (Å) <sup>d</sup>	3.8851(18)	3.8909(20)	3.8822(34)
composition cœur <sup>e</sup>	Fe <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub>	Fe <sub>27</sub> Pt <sub>73</sub>	Fe <sub>32</sub> Pt <sub>68</sub>
structure cristalline	c.f.c. <sup>f</sup>	c.f.c.	c.f.c.

<sup>a</sup> Le diamètre moyen des nanoparticules et la dispersion en taille sont déterminés à partir de l'étude statistique d'images de microscopie électronique en transmission.

<sup>b</sup> Composition atomique que l'on obtiendrait si tous les précurseurs de fer et de platine initialement introduit dans le ballon réagissaient.

<sup>c</sup> Composition atomique déterminée par EDX ou par analyse massique élémentaire.

<sup>d</sup> Paramètre de maille de la structure cristalline cubique faces centrées pour les nanoparticules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée. Ce paramètre a été obtenu par la méthode de RIETVELD avec le logiciel *Fullprof*.

<sup>e</sup> Composition du cœur cristallisé des nanoparticules de FePt déduite du paramètre de maille à partir d'une loi de VÉGARD [44].

<sup>f</sup> Cubique Faces Centrées, correspond à la phase chimiquement désordonnée.

En premier lieu, nos résultats sont similaires à ceux publiés par d'autres équipes en ce qui concerne la taille des particules. On peut cependant noter que les distributions de tailles que nous avons obtenues sont relativement larges ( $\sigma$  de l'ordre de 0.15) et qu'un tri en taille semble nécessaire pour obtenir des valeurs de l'ordre de 5%. Nous avons mis en œuvre sans difficulté majeure cette procédure de tri en taille, qui consiste à ajouter une faible quantité d'un solvant polaire, tel que l'éthanol, dans lequel les particules ne sont pas solubles, puis de centrifuger pour faire précipiter les particules les plus grosses présentes dans la solution. En répétant plusieurs fois cette procédure, il est possible de séparer les particules en  $n$  fractions de tailles décroissantes.

Pour les protocoles Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> *dioctylether* et Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> *dibenzylether*, qui utilisent

Fer oxydé et non magnétique

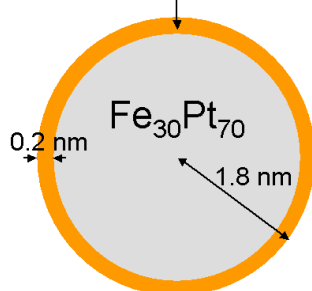


FIG. 4.37 – Structure des nanoparticules de FePt pour les protocoles  $Fe^0 Pt^{2+}$  *dioctylether* et  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  *dioctylether*, proposée sur la base des résultats de l'étude structurale : un cœur riche en platine ( $Fe_{30}Pt_{70}$ ) entouré d'une coquille riche en fer, oxydée et non magnétique.

le  $Fe(CO)_5$  comme précurseur de fer, la proportion de fer des nanoparticules est toujours inférieure à celle attendue si tout le  $Fe(CO)_5$  initialement présent dans le ballon réagissait. Comme ce précurseur de fer possède une température d'ébullition de l'ordre de  $103^\circ C$ , température bien inférieure à celle où a lieu la réaction ( $295^\circ C$ ), une partie se trouve sous forme gazeuse, ce qui ralentit sa décomposition et son incorporation dans les nanoparticules de FePt [5]. Un excès de  $Fe(CO)_5$  par rapport au  $Pt(acac)_2$  (un facteur 2) doit donc être utilisé afin d'obtenir des particules proche de la composition  $Fe_{50}Pt_{50}$ .

Nous remarquons que si cet excès de précurseur de fer conduit bien à des particules stoechiométrique dans le cas de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  *dioctylether*, ce n'est pas le cas des particules issues de la synthèse  $Fe^0 Pt^{2+}$  *dibenzylether* qui sont systématiquement déficiente en fer. Ce résultat est en désaccord avec ceux publiés par CHEN *et al.* qui obtiennent des particules stoechiométriques avec ce protocole [77]. Cependant, nous pouvons conclure à partir des résultats concernant ce protocole, qu'une partie du fer initialement introduit dans le milieu réactionnel reste en solution. Il semblerait que ce soit également le cas pour le protocole A qui utilise les mêmes ligands et précurseur de fer. Une des hypothèses pour expliquer ces résultats est la forte affinité du fer avec le groupe carboxylique de l'acide oléique qui ralentit son incorporation dans la particule de FePt. Nous discuterons de l'influence des ligands sur la structure et la composition des particules dans le chapitre 4.5.

Enfin, pour le protocole  $Fe^{2-} Pt^{2+}$  *dioctylether*, l'utilisation d'un précurseur de fer différent, le  $Na_2Fe(CO)_4$  qui sert également de réducteur pour le  $Pt(acac)_2$ , permet d'obtenir des particules de FePt globalement stoechiométrique.

Cette étude montre que pour l'ensemble des protocoles étudiés, la structure cristallographique des nanoparticules de FePt est la structure cubique faces centrées, structure correspondant à la phase chimiquement désordonnée. Ces résultats confirment ceux publiés par les différentes équipes travaillant sur ces protocoles [5, 77, 85].

Nous observons pour tous les protocoles, un paramètre de maille pour les nanoparticules de FePt très supérieur à celui de l'alliage  $Fe_{50}Pt_{50}$  massif (respectivement  $a = 3.88 \text{ \AA}$  et  $a = 3.84 \text{ \AA}$ ). D'après l'étude menée par BONAKDARPOUR sur l'évolution du paramètre de maille avec la composition atomique  $x$  pour des nanoparticules de  $Fe_xPt_{1-x}$  dans la phase chimiquement désordonnée [44], cette valeur du paramètre



de maille correspond à une composition déficiente en fer ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). Cette composition du cœur cristallisé des particules est proche de la composition globale pour les nanoparticules issues du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dibenzylether*, suggérant une structure homogène.

Cependant, ce n'est pas le cas pour les nanoparticules de 3.5 nm de diamètre synthétisées par les protocoles  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dioctylether* et  $\text{Fe}^{2+} \text{Pt}^{2+}$  *dioctylether*, où la composition globale est systématiquement supérieure à la composition du cœur cristallisé (respectivement  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  et  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). Comme aucune phase contenant du fer, autre que le FePt, n'a été observé en microscopie électronique en transmission ou en diffraction de rayons X, nous en concluons que ces particules présentent une structure inhomogène : un cœur cristallisé riche en platine et une surface riche en fer qui ne diffracterait pas à cause des effets de surface (figure 4.37). L'importante proportion d'atome présent à la surface d'une particule de 3.5 nm de diamètre (environ 40% d'atomes à la surface) est suffisante pour qu'une seule monocouche de fer en surface compense la déficience en fer du cœur de la particule.

Cette structure cœur-coquille est également confirmée par des mesures de spectroscopie XPS, qui montre que ce fer de surface est à l'état oxydé  $\text{Fe}^{3+}$ . Néanmoins, ce fer, même oxydé, est disponible pour former la phase  $\text{L1}_0$  après un recuit sous vide à haute température (voir §6.1).

#### 4.4.2 Propriétés magnétiques

Nous allons maintenant comparer les propriétés magnétiques des différentes nanoparticules. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 4.13. Nous observons des propriétés magnétiques très similaires pour les différentes particules de FePt.

Tout d'abord, la faible valeur de la constante d'anisotropie magnétique déduite de la température de blocage, confirme que les nanoparticules sont dans la phase chimiquement désordonnée, et cela quelque soit le protocole utilisé. De même, l'aimantation à saturation de ces nanoparticules de FePt est remarquablement faible comparée à la valeur de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (1140 emu/cm<sup>3</sup> pour la phase  $\text{L1}_0$ ). Une telle différence entre les aimantations d'un même matériau à l'état massif et sous la forme de nanoparticules a été observée pour de nombreuses nanoparticules magnétique recouvertes de molécules organiques [132, 130]. Une forte interaction entre les ligands et la surface des particules entraînerait l'existence d'une coquille non-magnétique. Une telle coquille non magnétique pour des particules de quelques nanomètres, où le rapport surface/volume est important, entraînerait une baisse significative de l'aimantation dans une proportion comparable à celle observée expérimentalement.

Enfin, nous observons pour toutes les nanoparticules, des températures de CURIE similaires (de l'ordre de 300 K) et nettement inférieures à celle de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (750 K pour la phase  $\text{L1}_0$  et environ 600 K pour l'alliage chimiquement désordonnée). D'après l'étude menée par KUSSMAN *et al.* sur la variation de la température de CURIE [48] pour l'alliage massif  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ , une valeur proche de 300 K pour la température de CURIE correspond à une composition atomique proche

TAB. 4.13 – *Propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt synthétisées par les différents protocoles.*

	Fe <sup>0</sup> Pt <sup>2+</sup> dioctylether	Fe <sup>0</sup> Pt <sup>2+</sup> dibenzylether	Fe <sup>2+</sup> Pt <sup>2+</sup> dioctylether
$T_B$ (K) <sup>a</sup>	20	32	14
$H_C$ (Oe) <sup>b</sup>	4200	600	1800
$M_S$ (emu/cm <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	242	179	214
$K_{\text{eff}}$ ( $\times 10^5$ erg/cm <sup>3</sup> ) <sup>d</sup>	32	6.2	22
$\sigma_K$ <sup>e</sup>	0.5	0.65	0.55
$T_C$ (K) <sup>f</sup>	263	250	262

<sup>a</sup> La température de blocage est déterminée à partir des mesures « zero-field-cooled » et « field-cooled » mesurée pour champ magnétique de 100 Oe.

<sup>b</sup> Champ coercitif mesuré à 6 K.

<sup>c</sup> Moment à saturation déterminé par une approche à saturation à partir du cycle d'hystérésis mesuré à 6 K.

<sup>d</sup> Constante d'anisotropie déterminée à partir de la température de blocage et du volume des particules (mesures MET).

<sup>e</sup> On suppose que la loi de distribution des constantes d'anisotropie suit une loi log-normale. La dispersion  $\sigma_K$  est déterminée à partir de l'ajustement du cycle d'hystérésis mesuré à basse température avec le modèle présenté au chapitre §3.4.2.

<sup>f</sup> La température de CURIE est obtenue en ajustant la courbe d'aimantation mesurée en fonction de la température sous un fort champ magnétique avec une loi en puissance (équation 3.10).

de Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>. Cette valeur est très proche de la composition du cœur de la particule de FePt déduite par diffraction de rayons X. Ces résultats confirment le modèle proposé : un cœur déficient en fer entouré d'une surface riche en fer oxydé et non magnétique.

### 4.4.3 Conclusions

Nous avons mené une étude comparative des principaux protocoles de synthèse de nanoparticules de FePt par voie chimique publiés jusqu'en 2006. Nous avons mis en évidence à partir de l'étude en diffraction de rayons X que tous ces protocoles, qui utilisent des solvants et des précurseurs de fer différents, produisent des nanoparticules de FePt dont le cœur cristallisé est déficient en fer (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Pour les plus petites particules (3.5 nm de diamètre) qui ont une composition globale proche de la stœchiométrie (Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>), à la fois les résultats en microscopie électronique (MET, MEB-EDX) et de spectroscopie XPS et infrarouge (FTIR) suggèrent l'existence d'une surface riche en fer oxydé, qui compense le déficit en fer du cœur cristallisé. Pour les particules de 7 nm, nos résultats ne suggèrent pas l'existence d'une telle surface riche en fer, et la composition globale des particules est proche de celle du cœur cristallisé (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Les propriétés magnétiques sont également en bon accord avec ce modèle puisque la température de CURIE des nanoparticules, qui est relativement faible, correspond également à un alliage de composition Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>. De plus, les résultats de l'étude magnétique montre que la surface des particules

n'est pas magnétique, certainement à cause de la forte interaction qui existe entre le fer de surface et les ligands.

Nous pensons que à la fois la structure cœur-coquille pour les petites particules et la sous-stœchiométrie globale des grosses particules ont la même origine : une forte différence entre les cinétiques de réaction du Pt et du Fe. De plus, la nucléation du platine étant très facile, la formation des nanoparticules de FePt se fait par l'intermédiaire d'un nucléi riche en platine suivit d'une croissance lente par déposition d'atomes de Fe et de Pt. Ce mécanisme de croissance en deux temps a été rapporté récemment dans la littérature pour des protocoles impliquant la réduction du  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et la décomposition du  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [77] ou du  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  [84].

Très récemment, BAGARIA *et al.* ont étudié les mécanismes de formation des nanoparticules produites par le protocole de SUN [5] utilisant le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et le  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  dans le dioctylether [135]. Ils ont déterminé par DRX, EDX et STEM, la composition et les propriétés structurales des nanoparticules de FePt au cours de la synthèse par l'intermédiaire de prélèvement. Leurs résultats montrent clairement que l'étape de nucléation correspond à la formation de nucléi très riche en Pt ( $\text{Fe}_4\text{Pt}_{96}$ ) suivit d'une étape de croissance par déposition d'atomes de Fe et de Pt jusqu'à atteindre une composition finale proche de la stœchiométrie. Il est intéressant de noter que BAGARIA *et al.* observent que le paramètre de maille des particules varie de 3.93 Å pour les nucléi de Pt à 3.89 Å pour les particules de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  et qu'ils suggèrent, comme nous l'avons fait dans le cadre de cette étude, que ce fort décalage du paramètre de maille des particules par rapport à l'alliage massif pourrait être dû à une distribution hétérogène des atomes de fer et de platine au sein de la particule. Ainsi, cette étude confirme clairement nos hypothèses.

Les mécanismes de nucléation mis en jeu lors de la synthèse des nanoparticules de FePt impliquent que leur composition chimique initiale est riche en platine. Cependant, à la fois la vitesse de nucléation et de croissance sont modifiées par la nature et la quantité de ligands. Nous allons voir dans la suite que ces ligands jouent un rôle primordial dans la structure des nanoparticules de FePt.

## 4.5 Influence de l'acide et l'amine oléique sur les propriétés des particules de FePt

Nous avons vu au chapitre 2.4.1 que le modèle couramment admis pour la croissance de nanoparticules métalliques est celui décrit par SHEVCHENKO *et al.* [69]. Dans ce modèle, la taille finale des particules est contrôlée par le rapport des vitesses de croissance et de nucléation : plus cette dernière est importante, plus le nombre de nucléi créés est important et plus la taille finale des particules, qui se poursuit jusqu'à consommation de tous les précurseurs, est faible. La tendance à nucléer d'un matériau est liée à la réactivité de son précurseur qui est fortement influencée par son interaction avec les différents ligands présents dans le milieu. Ainsi, une étude menée par MOMOSE *et al.* sur la synthèse utilisant le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et le  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  dans le dioctylether a montré que le volume moyen des particules augmente linéairement avec la quantité de ligand [70]. Ainsi, l'utilisation de 4 fois plus de ligands (acide et

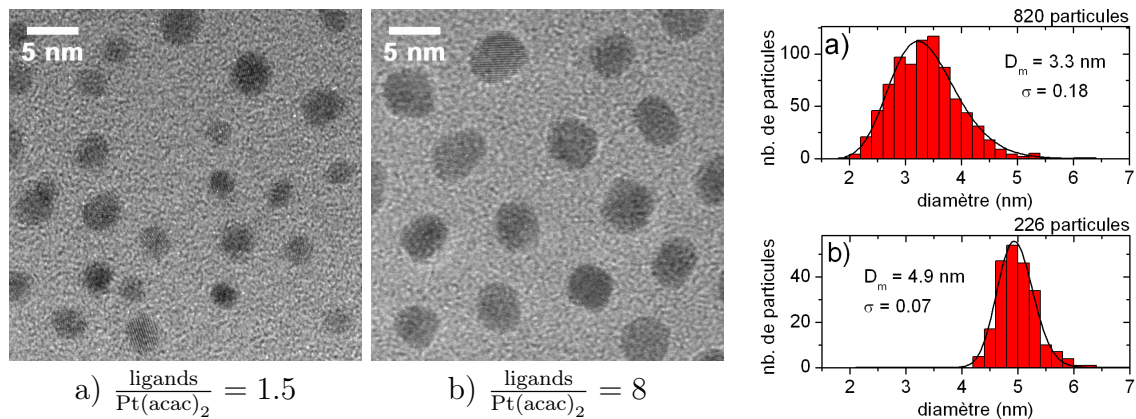


FIG. 4.38 – Images MET de nanoparticules de FePt synthétisées à l’aide du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether pour : a) un équivalent en ligands égal à 1.5 (échantillon A1, synthèse de base étudiée au §4.1) et b) pour un équivalent en ligands égal à 8 (échantillon A2).

amine oléique) que de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  permet de produire des particules de FePt de 4.3 nm de diamètre alors qu’un rapport  $\frac{[\text{ligand}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]} = 1$  conduit à des particules de 3.0 nm.

#### 4.5.1 Synthèse avec un fort excès d’acide oléique et d’amine oléique

Dans un premier temps, nous avons étudié l’influence d’un fort excès de ligands (rapport  $\frac{[\text{ligand}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]} = 8$ ), tout en conservant un rapport  $\frac{[\text{acide oléique}]}{[\text{amine oléique}]} = 1$ , sur les propriétés structurales des nanoparticules pour les différents protocoles étudiés. Comme la synthèse  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether utilise déjà dans le protocole de base un fort excès de ligands, nous nous sommes limités aux deux autres protocoles ( $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether et  $\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$  dioctylether). Les différents échantillons que nous étudierons dans ce paragraphe sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	Protocole	$\frac{[\text{ligands}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]}$
A1 (étudié au §4.1)	$\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	1.5
A2	$\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	8
C1 (étudié au §4.3)	$\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	4
C2	$\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	8

#### Influence sur la taille

L’effet de l’augmentation de la quantité de ligands sur la taille moyenne des particules a été étudié. Comme le montre les distributions de taille déterminées à partir de l’analyse statistique de nombreuses images MET (fig 4.38 et 4.39), nous observons une augmentation de la taille moyenne des particules pour les deux protocoles lorsque la quantité de ligands est augmentée. Ces résultats, qui sont en accord avec

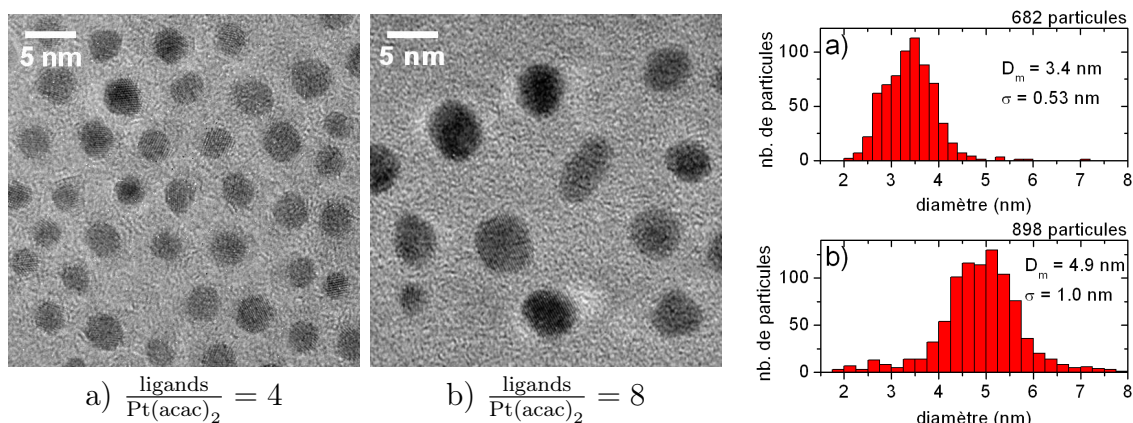


FIG. 4.39 – Images MET de nanoparticules de FePt synthétisées à l’aide du protocole  $\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$  dioctylether pour : a) un équivalent en ligands égal à 4 (échantillon C1, synthèse de base étudiée au §4.3) et b) pour un équivalent en ligands égal à 8 (échantillon C2).

ceux de MOMOSE *et al.*, s’expliquent très bien dans le cadre du modèle de croissance proposé par SHEVCHENKO *et al.*. Les atomes métalliques de Pt et de Fe forment des complexes avec l’amine oléique et l’acide oléique. Une forte concentration en ligands augmente donc la stabilité du Fe et du Pt en solution. Cela se traduit par une diminution du taux de nucléation des particules et conduit à une augmentation de leur taille moyenne.

Nous remarquons également que l’augmentation de la quantité de ligands conduit à une dispersion en taille plus faible dans le cas du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Cela n’est cependant pas le cas du protocole  $\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$  dioctylether où la dispersion en taille augmente avec la quantité de ligands. La séparation des étapes de nucléation et de croissance, qui est nécessaire à l’obtention d’une faible dispersion en taille, semble donc moins bonne pour cette deuxième synthèse qui utilise un autre précurseur et donc met en jeu des réactions différentes.

### Influence sur la composition et la structure

Nous allons voir dans la suite que les propriétés structurales ainsi que la composition sont également modifiées par l’utilisation d’un excès de ligands.

La figure 4.40 montre l’évolution avec la quantité de ligands de la composition chimique globale mesurée par micro-analyse X (EDX) et de la composition du cœur cristallisé déduite du paramètre de maille à partir d’une loi de VÉGARD (voir page 23) pour les protocoles de synthèse  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether et  $\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Nous remarquons que à la fois la concentration en fer globale et dans le cœur cristallin des particules de FePt diminuent lorsque une quantité plus importante de ligands est utilisée pour la synthèse.

Cette diminution de la concentration en fer des particules indique donc qu’un fort excès de ligands ralentit davantage la cinétique de réaction du fer que celle du platine.

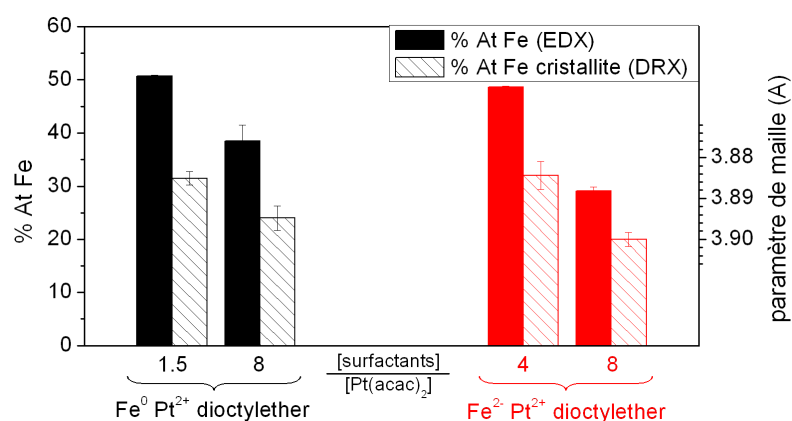


FIG. 4.40 – Influence de la quantité de ligands sur la composition globale mesurée en EDX et la composition du cœur cristallin déterminée à partir du paramètre de maille pour les protocoles  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether et  $\text{Fe}^{2-} \text{Pt}^{2+}$  dioctylether (échantillons A1, A2 et C1, C2). La correspondance entre le paramètre de maille et la composition atomique du cœur cristallin est obtenue à partir des travaux de BONAKDARPOUR et al. (voir fig. 2.3).

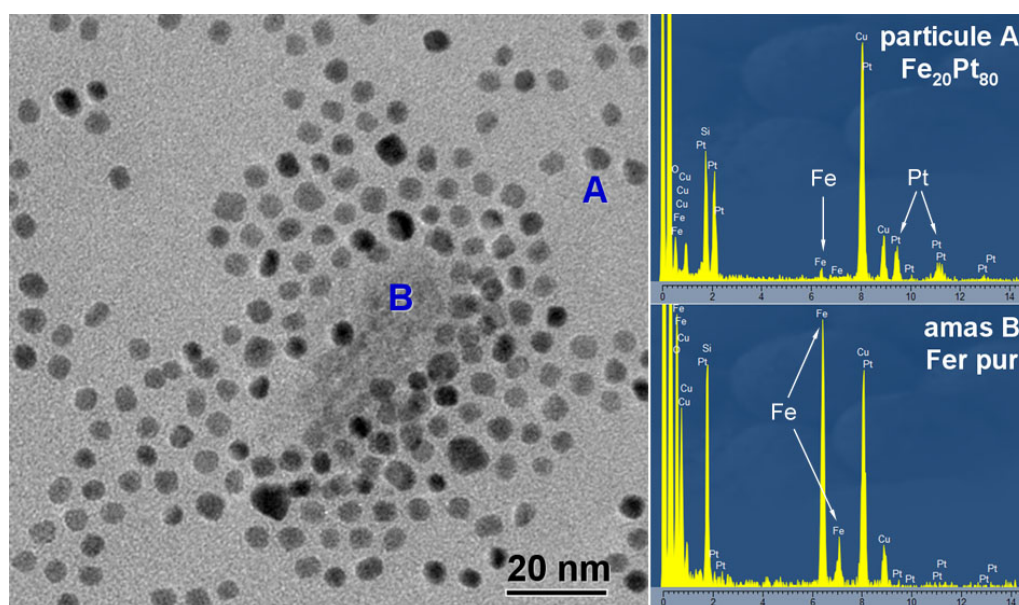


FIG. 4.41 – Analyse EDX des particules de FePt de l'échantillon A2 (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether avec un excès de ligands). On remarque la présence d'amas mal cristallisés constitués de fer pur (oxydé). L'analyse de 25 particules isolées en EDX conduit à une concentration moyenne de fer dans les particules de 17%. Cette étude a été réalisée par Thierry EPICIER sur un microscope Jeol 2010F (laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon)

Nous pouvons noter que dans le cas de l'échantillon A2 (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether avec un excès de ligands), la différence entre les compositions globale et du cœur (respectivement  $\text{Fe}_{38}\text{Pt}_{62}$  et  $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$ ) s'explique, en partie, par la présence

d'une autre phase contenant du fer. En effet, une analyse EDX, réalisée par Thierry EPICIER (Laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon) sur un microscope électronique en transmission, a montré que l'échantillon *A2* est constitué d'un mélange de particules de FePt et d'amas mal cristallisés constitués de fer pur probablement oxydé (fig. 4.41). De plus, l'analyse EDX de 25 particules isolées montre que la composition moyenne des nanoparticules n'est que de Fe<sub>17</sub>Pt<sub>83</sub> et que la dispersion en composition est très élevée : la concentration en fer dans les particules varie de 13 à 25%. Cette valeur de concentration en fer dans les nanoparticules de FePt, qui est sans doute sous-estimée du fait de la forte dispersion en composition et du faible nombre de nanoparticules mesurés, reste relativement proche de celle des cristallites déduite des mesures en DRX (Fe<sub>24</sub>Pt<sub>76</sub>). Rappelons que la présence de particules d'oxyde de fer n'a pas été observée pour les autres échantillons.

Ainsi, la quantité de ligands influence fortement à la fois la taille des particules et leur composition chimique.

#### 4.5.2 Synthèse avec un fort excès d'amine oléique par rapport à l'acide oléique

Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la quantité d'acide et d'amide oléique permet d'augmenter le diamètre moyen des particules, mais que la concentration en fer diminue fortement. L'étude réalisée par SAITA *et al.* sur les mécanismes de nucléation et de croissance de nanoparticules de FePt montre que les atomes de fer et de platine sont stabilisés en solution respectivement par l'acide oléique et l'amine oléique [84]. Par ailleurs, de nombreuses études ont montré que - pour la plupart des protocoles de synthèse de particules de FePt - les nucléi formés lors de l'étape de nucléation sont principalement constitués de Pt [84, 135, 77]. D'après ces différents résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse que c'est l'amine oléique qui contrôle principalement le taux de nucléation, et donc la taille finale des particules, alors que l'acide oléique influence principalement la réactivité du fer.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé des particules de FePt en utilisant seulement un excès d'amine oléique ( $\frac{[\text{amine oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]} = 8$  et  $\frac{[\text{acide oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]} = 1$ ). Comme la synthèse *Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dibenzylether* utilise déjà, dans le protocole de base, un fort excès d'acide et d'amine oléique, nous avons reproduit cette synthèse mais en utilisant seulement un excès d'amine oléique. La description des échantillons étudiés dans ce paragraphe est donnée dans le tableau suivant.

Échantillon	Protocole	$\frac{[\text{amine oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]}$	$\frac{[\text{acide oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]}$	$\frac{[\text{amine oléique}]}{[\text{acide oléique}]}$
<i>A2</i>	<i>Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dioctylether</i>	8	8	1
<i>A3</i>	<i>Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dioctylether</i>	8	1	8
<i>B1</i> (étudié au §4.2)	<i>Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dibenzylether</i>	8	8	1
<i>B2</i>	<i>Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dibenzylether</i>	8	1	8

L'ensemble des résultats concernant ces synthèses est résumé dans le tableau 4.14.



## Influence sur la taille

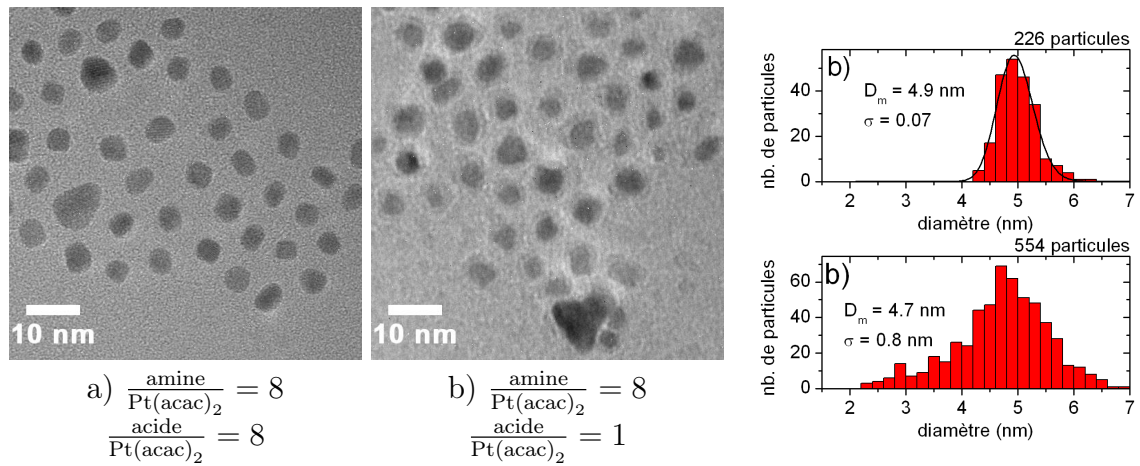


FIG. 4.42 – Images MET de nanoparticules de FePt synthétisées à l'aide du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether pour : a) un rapport  $[\text{amine}]/[\text{acide}] = 1$  (échantillon  $\mathcal{A}2$ ) et b) un rapport  $[\text{amine}]/[\text{acide}] = 8$  (échantillon  $\mathcal{A}3$ ). On peut remarquer la présence d'une coquille peu dense autour de ces particules.

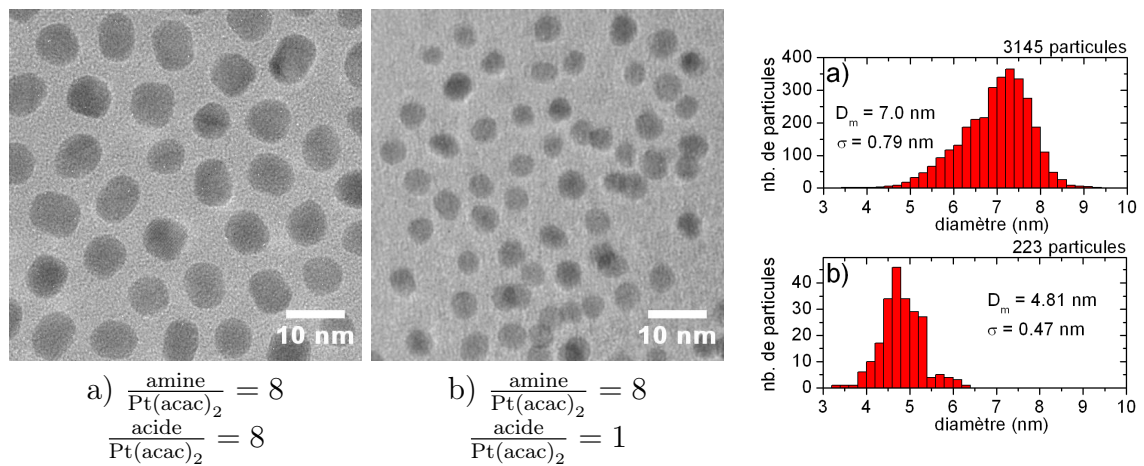


FIG. 4.43 – Images MET de nanoparticules de FePt synthétisées à l'aide du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether pour : a) un rapport  $[\text{amine}]/[\text{acide}] = 1$  (échantillon  $\mathcal{B}1$ , synthèse de base étudiée au §4.2) et b) un rapport  $[\text{amine}]/[\text{acide}] = 8$  (échantillon  $\mathcal{B}2$ ).

Pour le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether (échantillon  $\mathcal{A}3$ ), une taille moyenne de 4.7 nm est obtenue pour les particules lorsque seul un excès d'amine oléique est utilisé. Cette valeur étant proche de celle obtenue lorsque un excès d'amine et d'acide oléique est utilisé (4.9 nm pour l'échantillon  $\mathcal{A}2$ ), nous pouvons conclure que le taux de nucléation des particules, qui conditionne la taille finale des particules, est principalement contrôlé par la quantité d'amine oléique.

Cependant, nous observons pour cet échantillon  $\mathcal{A}3$ , à la fois une forte distribution de taille (la taille des particules varie de 2.5 nm à 6.5 nm) et l'aggrégation de



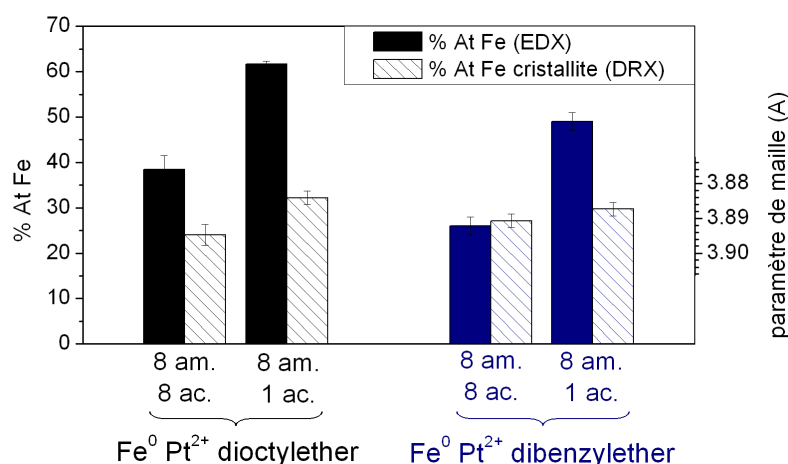


FIG. 4.44 – Influence du rapport  $[\text{amine oléique}] / [\text{acide oléique}]$  sur la composition globale mesurée en EDX et la composition du cœur cristallin déterminée à partir du paramètre de maille pour les protocoles  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether et  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether. La correspondance entre le paramètre de maille et la composition atomique du cœur cristallin est obtenue à partir des travaux de BONAKDARPOUR *et al.* (voir page 23).

certaines particules (fig. 4.42b). Ce résultat suggère que la quantité d'acide oléique joue un rôle important dans la formation de particules monodisperses et non agrégées. Nous pouvons également remarquer autour des particules de cet échantillon A3, la présence d'une coquille peu dense et mal cristallisée, qui est probablement constituée de fer.

Les résultats sont différents dans le cas du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dibenzylether. En effet, nous observons une forte diminution de la taille moyenne des particules lorsque seul un excès d'amine est utilisé : le diamètre moyen passe de 7 nm à 4.8 nm lorsque la quantité d'acide oléique est divisée par 8 (fig. 4.43). Il semble évident que dans ce protocole, à la fois l'acide et l'amine oléique jouent un rôle dans la taille finale des particules. Cette différence dans les mécanismes de nucléation de ce protocole par rapport au protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, qui utilise pourtant les mêmes ligands et précurseurs métalliques, pourrait être due à l'absence de réducteur et au fait que le dibenzylether se décompose à haute température en toluène et benzaldéhyde (ce dernier pouvant jouer le rôle de réducteur).

Si nous n'observons pas de dégradation de la dispersion en taille entre les échantillons B1 et B2, les particules de ce dernier échantillon sont cependant plus agrégées. Comme il y a peu d'acide oléique par rapport à l'amine oléique, et que la surface des particules est essentiellement constituée de fer, celle-ci serait moins bien complexée et les particules pourraient plus facilement s'agréger.

### Influence sur la composition et la structure

La figure 4.44 montre l'évolution avec le rapport  $\frac{[\text{amine oléique}]}{[\text{acide oléique}]}$  de la composition chimique globale mesurée par micro-analyse X (EDX) et de la composition du cœur

cristallisé.

Pour les deux protocoles, nous observons une augmentation de plus de 60% de la composition globale lorsque la quantité d'acide oléique est divisée par 8. De même, la composition du cœur cristallisé, déduite du paramètre de maille, augmente dans des proportions plus faibles mais significatives pour les deux protocoles. Ces résultats indiquent que la quantité d'acide oléique contrôle principalement la réactivité du fer puisque sa diminution entraîne d'une part, l'incorporation dans les particules d'une plus grande quantité de fer (augmentation de la composition globale), et d'autre part une augmentation de la cinétique de réaction du fer (formation d'un alliage plus riche en fer).

Pour l'échantillon  $\mathcal{A}3$  ( $Fe^0$   $Pt^{2+}$  *dioctylether* 8 équivalents d'amine oléique et 1 équivalent d'acide oléique), la différence élevée entre la composition globale mesurée en EDX ( $Fe_{61}Pt_{39}$ ) et celle du cœur cristallisé ( $Fe_{32}Pt_{68}$ ), s'explique par la présence d'une coquille amorphe d'oxyde de fer autour des particules de FePt qui sont visibles sur les images MET (fig. 4.42b). Bien qu'il y ait également une grande différence entre la composition globale et du cœur (respectivement  $Fe_{49}Pt_{51}$  et  $Fe_{30}Pt_{70}$ ) pour l'échantillon  $\mathcal{B}2$  ( $Fe^0$   $Pt^{2+}$  *dibenzylether* 8 équivalents d'amine oléique et 1 équivalent d'acide oléique) une telle coquille d'oxyde de fer n'a pas été clairement mise en évidence en microscopie électronique.

Des recuits sous vide à 650°C réalisés sur ces échantillons  $\mathcal{A}3$  et  $\mathcal{B}2$  montrent que, quelque soit la nature de ce fer excédentaire, celui-ci est disponible et diffuse vers le cœur riche en platine des particules pour former la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  (voir §6.1).

## 4.6 Modèle de croissance des nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique

L'ensemble des résultats de l'étude de l'influence de la quantité de ligands sur les propriétés physiques des nanoparticules de FePt est résumé dans le tableau 4.14.

À partir de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1. Pour les nanoparticules de FePt de 3.5 nm de diamètre et stœchiométrique (échantillons  $\mathcal{A}1$  et  $\mathcal{C}1$ ), la présence d'une structure hétérogène -cœur riche en platine et surface riche en fer - n'empêche pas l'obtention de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ .
2. Une forte quantité de ligands (8 équivalents d'acide et 8 équivalents d'amine oléique) permet d'augmenter le diamètre moyen des particules mais entraîne également une forte diminution de la concentration en fer tant globale (mesurée en EDX) que dans le seul cœur cristallisé (déduite du paramètre de maille). La composition chimique très éloignée de la stœchiométrie ne permet pas d'obtenir la phase  $L1_0$  après un recuit sous vide à 650°C (échantillons  $\mathcal{A}2$ ,  $\mathcal{B}1$  et  $\mathcal{C}2$ ) ;
3. Une quantité plus importante de fer est incorporée dans les particules de FePt lorsque seule l'amine oléique est en excès (8 équivalents d'amine oléique et 1 équivalent d'acide oléique) (échantillons  $\mathcal{A}3$  et  $\mathcal{B}2$ ). On peut noter que pour

l'échantillon  $\mathcal{A}3$ , presque tout le fer a réagi ( $\text{Fe}_{62}\text{Pt}_{38}$ ), ce qui se traduit par la présence d'une coquille d'oxyde de fer de 1 à 2 nm d'épaisseur autour des particules de FePt. Pour ces échantillons réalisés avec un excès d'amine oléique, la phase  $\text{L1}_0$  est obtenue après un recuit sous vide à 650°C (échantillon  $\mathcal{A}3$  et  $\mathcal{B}2$ ).

4. Lorsque l'amine oléique est en excès par rapport à l'acide oléique, des particules plus dispersées en taille sont obtenues avec le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dioctylether* (échantillon  $\mathcal{A}3$ ) alors que des particules avec une faible dispersion en taille, mais un diamètre moyen plus faible, sont obtenues avec le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  *dibenzylether* (échantillon  $\mathcal{B}2$ ). Dans les deux cas, les particules ont tendance à s'agréger.

TAB. 4.14 – Ensemble des données structurales avant et après recuit (1 h à 650°C) pour les particules de FePt synthétisées pour différentes quantités d'acide et d'amine oléique et pour différents protocoles.

Protocole	Échantillon	$\frac{[\text{amine oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]}$	$\frac{[\text{acide oléique}]}{[\text{Pt}(\text{acac})_2]}$	diamètre (nm)	dispersion (%)	Composition précurseur <sup>a</sup>	Composition globale (EDX)	Comp. cœur <sup>b</sup> a (Å)	Phase ordonnée <sup>c</sup> après recuit
$\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	$\mathcal{A}1$	1.5	1.5	3.4	18%	$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$	$\text{Fe}_{31}\text{Pt}_{69}$ 3.8851(18)	$\text{L1}_0$
	$\mathcal{A}2$	8	8	4.9	7%	$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{39}\text{Pt}_{61}$ <sup>d</sup>	$\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$ 3.8949(30)	$\text{L1}_2$
	$\mathcal{A}3$	8	1	4.7	17%	$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{62}\text{Pt}_{38}$ <sup>e</sup>	$\text{Fe}_{32}\text{Pt}_{68}$ 3.8842(19)	$\text{L1}_0$
$\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$ dibenzylether	$\mathcal{B}1$	8	8	7.0	11%	$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{26}\text{Pt}_{74}$	$\text{Fe}_{27}\text{Pt}_{73}$ 3.8909(20)	$\text{L1}_2$
	$\mathcal{B}2$	8	1	4.8	10%	$\text{Fe}_{67}\text{Pt}_{33}$	$\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$	$\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ 3.8873(20)	$\text{L1}_0$
$\text{Fe}^{2+} \text{Pt}^{2+}$ dioctylether	$\mathcal{C}1$	4	4	3.4	16%	$\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$	$\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$	$\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$ 3.8822(34)	$\text{L1}_0$
	$\mathcal{C}2$	8	8	4.9	20%	$\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$	$\text{Fe}_{29}\text{Pt}_{71}$	$\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}$ 3.8999(17)	$\text{L1}_2$

<sup>a</sup> Composition atomique que l'on obtiendrait si tous les précurseurs de fer et de platine initialement introduits dans le ballon réagissaient.

<sup>b</sup> Composition déduite du paramètre de maille à partir d'une loi de VÉGARD (voir fig. 2.3).

<sup>c</sup> Recuit sous vide pendant 1 h à 650°C.

<sup>d</sup> Présence d'amas amorphe d'oxyde de fer. La composition des particules de FePt est de  $\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}$ .

<sup>e</sup> Présence d'une coquille d'oxyde de fer autour des particules de FePt.

Dans cette étude, nous n'avons pas cherché à comprendre en détail le rôle joué par chacun des réactifs (précurseurs, réducteur, solvant, ...) dans les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules de FePt. Toutefois, nous avons clairement mis en évidence l'influence de la quantité de ligands sur les propriétés physiques des nanoparticules. Nous proposons donc un modèle de croissance permettant d'expliquer les résultats observés pour les différentes synthèses décrites dans le tableau 4.14.

Ce modèle de nucléation et de croissance des nanoparticules de FePt est présenté dans la figure 4.45. Il repose sur l'hypothèse que l'énergie de liaison du complexe Fe-acide oléique est bien plus importante que celle du complexe Pt-amine oléique. Aussi, nous pensons que la nucléation et la croissance des nanoparticules de FePt se déroule selon les étapes suivantes :

1. À la suite de réactions de décomposition ou de dissociation d'une grande partie des précurseurs métalliques, la plupart des atomes de fer et de platine sont complexés respectivement par l'acide oléique et l'amine oléique.
2. Lorsque la température du milieu réactionnel augmente, la stabilité de ces complexes diminue et l'étape de nucléation a lieu. Comme l'interaction entre le Pt et l'amine est moins forte que celle entre le Fe et l'acide, ce sont principalement des nucléi de Pt qui sont formés (fig. 4.45 étape 1).
3. La croissance des nucléi a ensuite lieu par ajout d'atomes de Fe et de Pt. Mais comme le complexe Fe-acide est beaucoup plus stable que le complexe Pt-amine, un nombre plus grand d'atomes de Pt que de Fe est incorporé dans les particules et la composition globale des particules reste pauvre en Fe (fig. 4.45 étape 2).
4. Lorsque tous les atomes de Pt sont incorporés dans les nanoparticules, seul du fer peut se déposer à la surface des particules et une surface riche en fer est ainsi formée. Nous pensons que la croissance des particules s'arrête lorsque la surface est entièrement recouverte de fer car celle-ci est rapidement complexée par l'acide oléique ce qui empêche l'ajout de fer supplémentaire (fig. 4.45 étape 3).

Ce modèle permet d'expliquer la formation de la structure hétérogène - cœur riche en Pt et surface riche en fer - observée pour les nanoparticules de FePt de 3.5 nm de diamètre et stœchiométrique (échantillon *A1* et *C1*). En effet, la proportion élevée d'atomes à la surface, dans ces petites particules, permet à la surface riche en fer de compenser la déplétion en fer du cœur et donc d'obtenir des particules globalement stœchiométrique.

Notre modèle est également cohérent avec les résultats obtenus pour les nanoparticules synthétisées avec un fort excès d'acide et d'amine oléique (échantillon *A2*, *C2* et *B1*). En effet, l'augmentation de la quantité d'amine oléique stabilise davantage d'atomes de Pt ce qui réduit le taux de nucléation du Pt et conduit à l'augmentation de la taille moyenne des particules. De même, l'augmentation de la quantité d'acide oléique diminue davantage la réactivité du fer, qui se dépose alors encore moins vite à la surface des particules et conduit à la formation de particules globalement pauvre en fer. Il est également possible que la forte concentration en acide oléique diminue fortement la disponibilité du Fe, ce qui implique qu'une grande partie du fer, reste

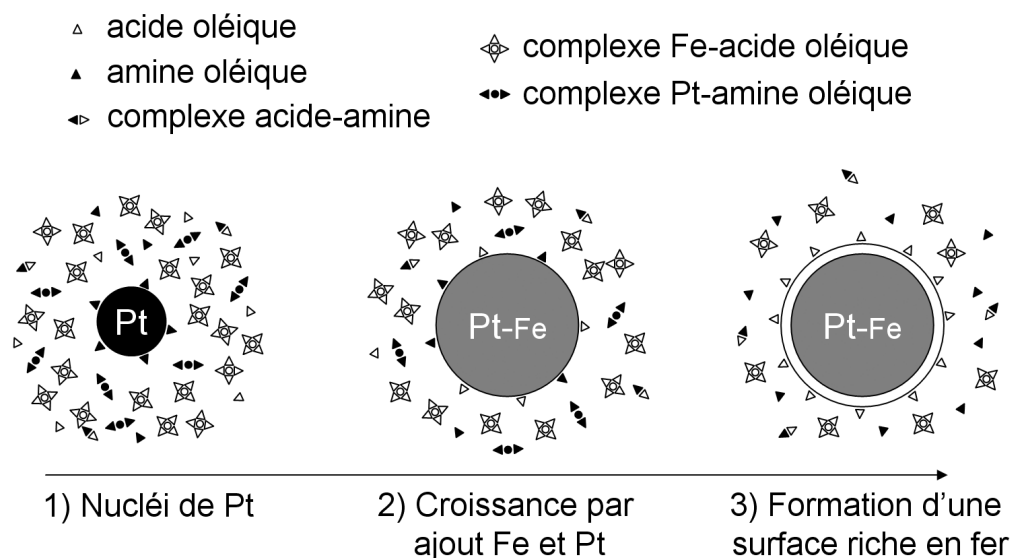


FIG. 4.45 – *Modèle de nucléation et de croissance des nanoparticules de FePt de 3.5 nm de diamètre. Le nombre de molécules d'acide et d'amine oléique dessinées dans les complexes est arbitraire, et a seulement pour but d'indiquer la plus forte complexation du fer par rapport au platine.*

en solution et ne participe pas à la croissance des particules. Le fort excès de fer en solution peut éventuellement former des nanoparticules d'oxyde de fer plus ou moins cristallisé, sans doute lorsque la solution contenant les particules est mise sous air (échantillon *A2*).

Concernant les nanoparticules de FePt synthétisées avec un excès d'amine par rapport à l'acide (échantillon *A3* et *B2*), nous observons que la composition atomique du cœur et globale augmentent par rapport aux échantillons où à la fois un excès d'acide et d'amine est utilisé. L'hypothèse proposée pour expliquer ce résultat est que l'amine et l'acide oléique peuvent réagir entre eux : le fort excès d'amine oléique entraînerait la transformation d'une grande partie de l'acide oléique en amide dans une réaction de condensation. Cet amide se lierait moins fortement avec le fer que l'acide oléique (l'interaction entre le fer et son ligand serait donc moins forte), et davantage de fer pourrait participer à la croissance des particules.

Cette plus grande disponibilité du fer, et le manque d'acide oléique pour complexer la totalité de la surface des particules, pourrait également expliquer que la croissance de la particule par ajout de fer ne s'arrête pas après une monocouche de fer (étape 3 du modèle de croissance). Cette couche épaisse de fer s'oxyderait par la suite et pourrait ainsi expliquer la présence de la coquille d'oxyde de fer de 1 à 2 nm d'épaisseur observée à la surface des nanoparticules de l'échantillon *A3*. La faible quantité d'acide oléique, qui ne pourrait donc pas complexer la totalité de la surface des particules, peut également expliquer la tendance à l'aggrégation de ces particules (fig. 4.42*b* et 4.43*b*).

Nous pouvons également supposer que l'amine étant en excès, la surface des particules est principalement recouverte d'amine ou d'amide. Mais l'interaction entre le

fer et ces molécules étant relativement faible, l'incorporation du fer présent en solution peut continuer jusqu'à former une couche de quelques nanomètres d'épaisseur.

En conclusion, nos résultats suggèrent que les ligands jouent un rôle essentiel dans la croissance des particules de FePt et dans leurs propriétés physiques. Deux points importants de notre modèle de croissance, la formation de complexe stable Fe-acide oléique et l'arrêt de la croissance des particules lié à l'adsorption d'acide oléique sur la surface riche en fer des particules, sont en accord avec l'étude menée par SAMIA *et al.*[136]. En effet, ces auteurs montrent que la formation de particules de FePt dans un excès d'acide oléique (AO) est en compétition avec la formation de complexe stable entre le Fe et l'acide oléique ( $\text{Fe}_2\text{AO}_3$  et  $\text{FeAO}$ ). Enfin, ils supposent que les ligands (acide oléique) adsorbés à la surface des particules, principalement les sites de Fe, limitent et peuvent éventuellement arrêter la croissance des particules.

Les hypothèses proposées pour la croissance des nanoparticules ont conduit naturellement à l'exploration de synthèses utilisant un nouveau surfactant, notamment le pentadécanenitrile qui a une meilleure affinité pour le platine que l'amine oléique, afin de rééquilibrer les cinétiques de réaction du Fe et du Pt.



## Chapitre 5

# Recherche de voies de synthèse vers des nanoparticules FePt de composition homogène

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les protocoles de synthèse utilisant l'acide et l'amine oléique comme ligands conduisent à la formation de nanoparticules de FePt présentant un cœur riche en platine et une surface riche en fer. Une telle structure hétérogène résulte des différentes cinétiques de réaction du Fe et du Pt, qui sont principalement contrôlées par leur interaction avec les ligands (l'acide oléique préfère se lier aux atomes de Fe et l'amine oléique a une meilleure affinité avec les atomes de Pt). De plus, il est très difficile avec ces protocoles de synthétiser des particules de plus de 5 nm avec une composition chimique proche de la stoechiométrie et une faible dispersion en taille.

La suite logique de l'étude précédente est donc la recherche de nouvelles combinaisons de ligands afin de réduire la différence entre les cinétiques de réactions du Fe et du Pt, et donc obtenir des particules plus homogène en composition. Pour cela, nous avons choisi de renforcer l'interaction entre le Pt et son ligand en remplaçant l'amine oléique par le pentadécanenitrile. Les premiers résultats de cette étude, qui montrent que des particules plus homogènes en composition et monodisperses sont obtenues avec le pentadécanenitrile, seront présentés dans la première partie de ce chapitre. À notre connaissance, l'utilisation du nitrile comme ligand pour la synthèse de particules de FePt n'a pas été auparavant explorée.

Afin de mettre en évidence cette forte influence de l'acide et de l'amine oléique sur les propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules de FePt, nous avons également étudié un protocole de synthèse très différent, le procédé polyol, dans lequel aucun ligand spécifique n'est utilisé. Dans la suite, nous verrons que ce protocole permet effectivement d'obtenir des particules de FePt de composition plus homogène mais que celles-ci ont une forte dispersion en taille et sont très agglomérées du fait de l'absence de ligand spécifique.



## 5.1 Protocole D : Synthèse de nanoparticules de FePt avec le pentadécanenitrile

### 5.1.1 Différentes voies possibles pour obtenir des particules de composition homogène

Nous avons vu précédemment que les synthèses basées sur le protocole de SUN conduisent à des nanoparticules présentant une structure hétérogène en composition. Différentes voies ont été étudiées pour obtenir des particules de composition homogène, avec plus ou moins de succès.

La première méthode consiste à utiliser d'autres précurseurs métalliques. Nous pouvons citer par exemple l'utilisation par NGUYEN *et al.* du réactif de COLLMAN ( $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) comme précurseur de fer [85]. D'après ces auteurs, le fait que ce précurseur de fer soit également l'agent réducteur pour le Pt, permet un meilleur contrôle de la composition chimique des particules (83% des particules produites avec ce protocole ont une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60%). Cependant, nous avons montré au chapitre §4.3 que les particules synthétisées avec ce protocole présentent également une structure hétérogène en composition (cœur riche en platine et surface riche en fer).

L'utilisation d'une même molécule contenant à la fois du Fe et de Pt devrait assurer, d'une part la stœchiométrie des particules et d'autre part une composition homogène. Plusieurs de ces précurseurs bimétalliques ont été utilisés, comme le  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-dppm})(\mu\text{-CO})\text{PtCl}_2$  [137] ou encore le  $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}$  [138]. Cependant, dans les deux cas, les particules obtenues sont très petites (respectivement 3.2 nm et 2 nm) et pour le deuxième précurseur, elles sont fortement agrégées.

Nous voyons donc que les recherches dans le but d'obtenir des particules de FePt de composition homogène ont essentiellement porté sur des précurseurs alternatifs pour le fer ou le platine. Le seul exemple concernant l'utilisation de nouveaux ligands est un article de SAMIA *et al.* qui étudient l'influence de l'acide oléique (AO) et du trioctylphosphine oxide (TOPO) sur la formation de nanoparticules de Co, Fe et FePt [136]. Ces auteurs montrent que la formation de particules de FePt dans un excès d'acide oléique est en compétition avec la formation de complexes stables entre le Fe et l'acide oléique ( $\text{Fe}_2\text{AO}_3$  et  $\text{FeAO}$ ). De plus, ils supposent que les ligands (acide oléique) adsorbés à la surface des particules, principalement les sites de Fe, limitent et peuvent éventuellement arrêter la croissance des particules. L'utilisation d'un ligand interagissant moins fortement avec le fer, le TOPO, conduit à la formation d'une distribution de taille bi-modale autour de 2 et 14 nm.

L'étude comparative que nous avons menée sur de nombreuses synthèses de nanoparticules de FePt montre le rôle clé joué par les ligands dans la structure de ces particules. En effet, la structure hétérogène - cœur riche en platine et surface riche en fer - de ces nanoparticules, a pour origine l'importante différence entre l'interaction Fe - acide oléique et Pt - amine oléique. Nous avons donc choisi de renforcer l'interaction entre le Pt et son ligand afin de réduire cette différence de cinétique. Pour cela, l'amine oléique a été remplacée par le pentadécanenitrile. En

effet, les électrons participant à la liaison Pt-nitrile étant délocalisés sur plusieurs atomes (l'azote et le carbone de la fonction nitrile  $C\equiv N$ ), l'interaction est plus forte que dans la liaison entre le Pt et l'amine oléique, où les électrons impliqués dans la liaison proviennent seulement du doublet électronique de l'azote [106]. En effet, l'azote dans la fonction amine peut uniquement jouer le rôle de donneur  $\sigma$  et non pas d'accepteur  $\pi$ , contrairement à la fonction nitrile qui peut former des liaisons  $\pi$  du type  $d_{\pi}\pi^*$  avec le platine. Ce protocole, dont la description se trouve à la page 50, correspond à celui étudié au chapitre §4.1 utilisant le  $Fe(CO)_5$  et le  $Pt(acac)_2$  comme précurseurs dans le dioctyléther [5], mais dans lequel l'amine oléique est remplacée par le pentadécanenitrile.

### 5.1.2 Influence de la quantité de ligands sur les propriétés structurales des nanoparticules

Nous avons étudié l'influence de la quantité d'acide oléique (AO) et de pentadécanenitrile (PN) sur les propriétés structurales des nanoparticules. Les quantités des précurseurs de fer ( $Fe(CO)_5$ ) et de platine ( $Pt(acac)_2$ ) sont fixées à 1 mmol et 0.5 mmol respectivement.

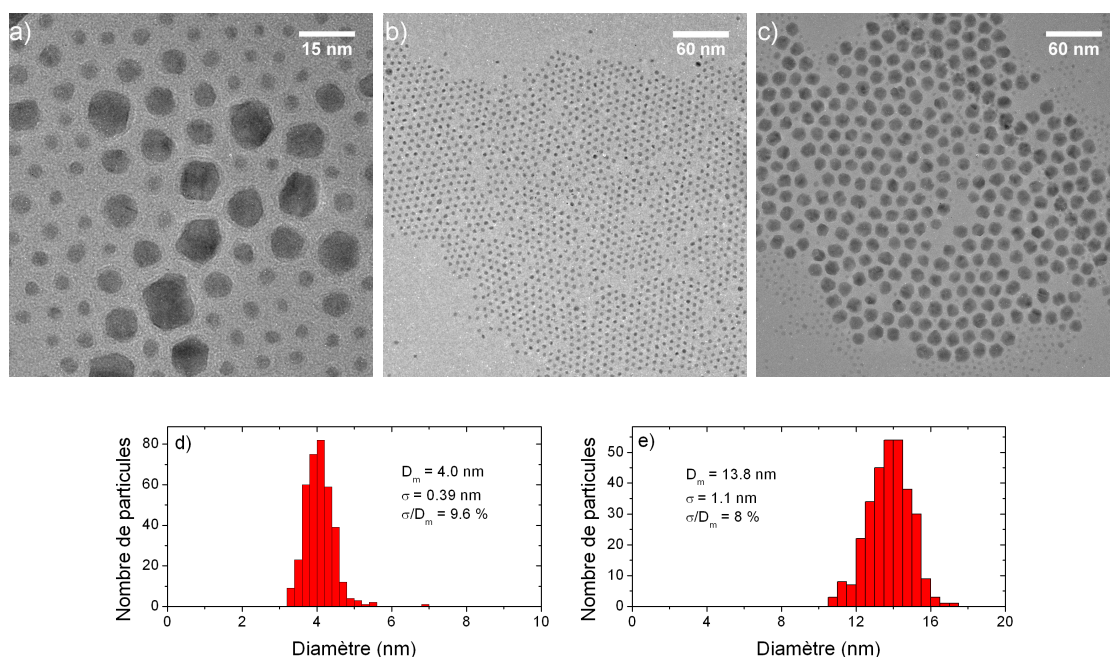


FIG. 5.1 – Images MET illustrant la distribution bimodale des nanoparticules de FePt synthétisées avec le pentadécanenitrile (AO/PN = 0.5/0.5) : a) avant le tri en taille, b) et c) fractions du tri en taille correspondant respectivement aux particules de FePt de 4.0 nm et 13.8 nm (quelques particules de 4.0 nm subsistent dans cette fraction du tri). Les figures d) et e) représentent les distributions de taille correspondant à ces deux populations de particules de FePt.

### Influence sur la taille

La figure 5.1a correspond à une image MET typique des nanoparticules de FePt synthétisées avec l'acide oléique et le pentadécanenitrile comme ligands. Les caractérisations MET montrent qu'une distribution de taille bimodale est toujours obtenue, quelque soit le rapport  $[AO]/[PN]$ . Par exemple, des nanoparticules de FePt de 4.0 et 13.8 nm sont obtenues lorsque 0.5 mmol d'acide oléique et 0.5 mmol de pentadécanenitrile sont utilisés (fig. 5.1). Ces deux populations de particules, de tailles très différentes, sont facilement séparées à l'aide d'un tri en taille [139]. La procédure utilisée est la suivante : 10 ml de la solution de nanoparticules de FePt sont placés dans un flacon taré. Une petite quantité (typiquement 1 ml) d'éthanol est lentement ajoutée jusqu'à ce que la surface de la solution se trouble. La centrifugation (5000 rpm pendant 30 min) de la solution permet alors de faire précipiter les plus grosses particules. Ce précipité est séché sous un flux d'argon puis pesé. Enfin, le surnageant, qui contient des particules plus petites, est mis dans un autre flacon taré et la procédure précédente est répétée. Le pourcentage massique de chacune des deux populations de particules de FePt peut être estimé à 80% pour les plus petites et 20% pour les grosses.

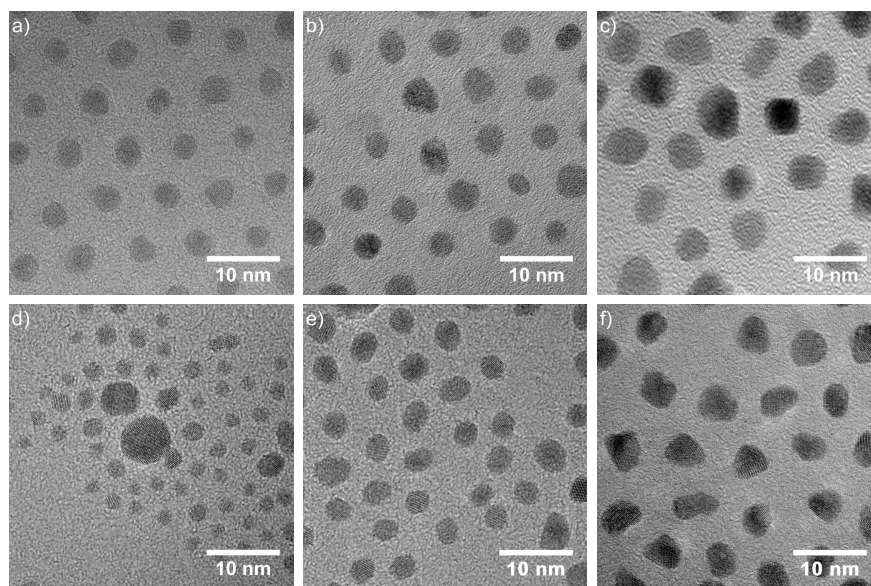


FIG. 5.2 – Images MET des petites particules de FePt, extraites par un tri en taille, synthétisées avec différents rapports  $AO/PN$  : a) 0.5/0.5 (4.0 nm), b) 1/1 (4.8 nm), c) 1/1.5 (5.6 nm), d) 0/2 (2.4 nm et 7 nm, particules non triées en taille), e) 0.5/0.75 (4.0 nm), f) 1/2 (5.1 nm).

En variant la quantité d'acide oléique et de pentadécanenitrile, une large gamme de taille de particules est accessible, respectivement de 2.5 à 6 nm (fig. 5.2) et de 12 à 16 nm (fig. 5.3) pour les deux populations de particules. Le tableau de la figure 5.4 rassemble les résultats concernant le diamètre moyen et la dispersion en taille des petites nanoparticules de FePt (séparées des grosses par un tri en taille). Nous remarquons que, pour une valeur fixée de la quantité d'acide oléique, le diamètre moyen des particules varie peu avec la quantité de pentadécanenitrile (fig. 5.4). Par

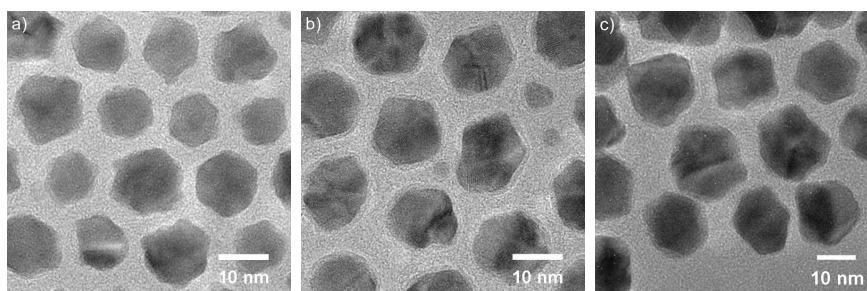


FIG. 5.3 – Images MET des grosses particules de FePt, extraites par un tri en taille, synthétisées avec différents rapports AO/PN : a) 0.5/1.0 (12.0 nm), b) 0.5/0.5 (13.8 nm), c) 1/1.5 (16.0 nm).

contre, nous observons une augmentation du diamètre moyen des particules de FePt, de 20 à 40% selon le rapport  $[PN]/[AO]$ , lorsque les quantités d'acide oléique et de pentadécanenitrile sont multipliées par 2. Ces résultats suggèrent d'une part que la taille des particules de FePt est contrôlée par la quantité de ligand, comme cela a été démontré par NANDWANA *et al.* pour des synthèses utilisant l'acide et l'amine oléique [140]. D'autre part, il semble évident que l'acide oléique joue un rôle important dans le contrôle de la taille des nanoparticules. Ce résultat contraste avec ceux obtenus précédemment avec les synthèses utilisant l'amine oléique, puisque dans ce cas, nous observions que la taille des particules était principalement contrôlée par l'amine oléique. L'interaction étant plus forte entre le Pt et le pentadécanenitrile, il est maintenant possible que la formation de nucléi de fer ou mixtes ait un poids significatif dans l'étape de nucléation. Cette hypothèse semble confirmée puisque les particules synthétisées sans acide oléique présentent un diamètre de 2.4 nm (En absence d'acide oléique, la réactivité du fer est importante et le taux de nucléation très élevé, d'où la faible taille des particules). Comme nous observons également pour cet échantillon, synthétisé sans acide oléique, la présence de particules de 7 nm de diamètre (fig. 5.2d), nous pouvons conclure que la présence d'une distribution bimodale est principalement due au pentadécanenitrile. Nous discuterons plus en détail des possibles mécanismes de nucléation et de croissance, ainsi que de la formation d'une distribution bimodale dans le paragraphe 5.1.2.

### Influence sur la composition et la structure

Les images MET en haute résolution des nanoparticules de FePt synthétisées pour différentes valeurs du rapport  $[AO]/[PN]$  montrent que les particules sont parfaitement cristallisées (fig. 5.5). Alors que les petites particules sont constituées d'un seul cristallite (fig. 5.5a et d), les plus grandes sont polycristallines comme le montrent les images MET (fig. 5.5b et e) où plusieurs cristallites, orientés différemment, sont visibles dans une même particule. La forme irrégulière de ces grosses nanoparticules suggère qu'elles ont sans doute été formées par la coalescence de particules plus petites.

Les clichés de diffractions montrent que la structure cristalline cubique à faces centrées (cfc, phase chimiquement désordonnée) est toujours obtenue pour ces par-

AO (mmol)	PN (mmol)	Ø moyen [nm] (dispersion %)
0	2	2.4 (20%)
0.5	0.5	4.0 (9.6%)
0.5	0.75	4.0 (19%)
0.5	1	4.1 (20%)
1	1	4.8 (15%)
1	1.5	5.6 (11%)
		5.2 (12%)
1	2	5.1 (24%)

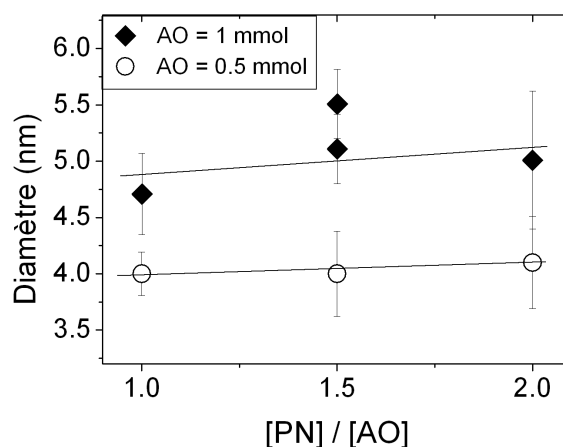


FIG. 5.4 – Variation du diamètre moyen des petites particules de FePt (séparées des plus grandes par un tri en taille) avec la quantité d'AO et de PN. La figure montre la variation du diamètre moyen en fonction du rapport  $[PN]/[AO]$  et de la quantité d'AO. Les barres d'erreur représentent les largeurs des distributions de taille des particules (écart-type  $\sigma$ ).

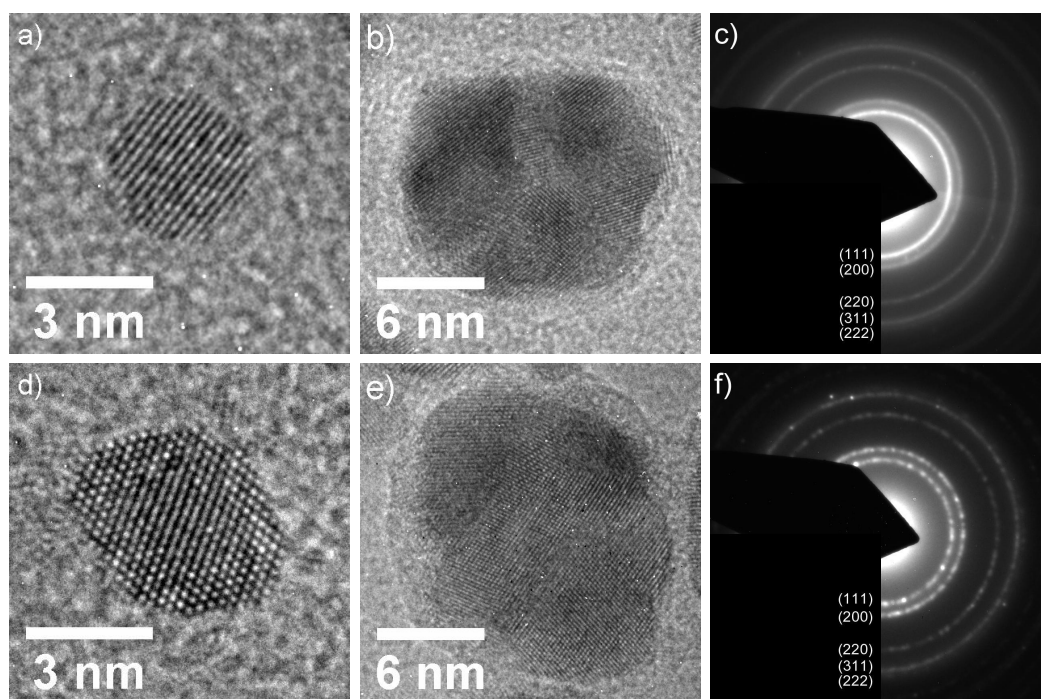


FIG. 5.5 – Images METHR et clichés de diffraction de particules de FePt synthétisées pour deux valeurs du rapport AO/PN : a), b), c) AO/PN = 0.5/0.5 et d), e), f) AO/PN = 1/1.5 Les petites particules sont constituées d'un seul cristallite alors que les plus grandes sont polycristallines. Les clichés de diffraction montrent que la structure cristalline cubique à faces centrées (phase chimiquement désordonnée) est toujours obtenue.

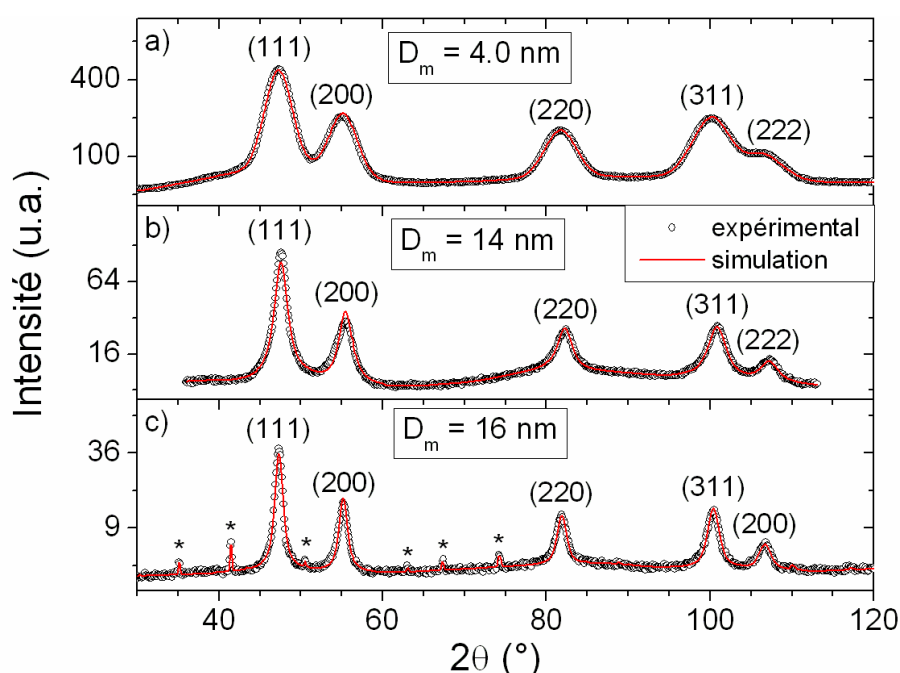


FIG. 5.6 – Diagrammes de diffraction expérimentaux (○) et simulés (–) par *Fullprof* (ajustement de RIETVELD) pour des particules de FePt : a) 4.0 nm, b) 14 nm (AO/PN = 0.5/0.5) et c) 16 nm (AO/PN = 1/1.5), les pics repérés par une étoile correspondent au pics de l'oxyde de fer. La structure cristalline des particules de FePt (cfc) correspond à la phase chimiquement désordonnée.

ticules de FePt (petites et grandes) (fig. 5.5c et f). Cela est confirmé par l'étude en diffraction de rayons X (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) des deux populations de particules de FePt (fig. 5.6a et b) où les 5 pics de diffraction sont identifiés comme étant les pics de la structure cristalline cfc. Pour les particules de FePt de 16 nm, séparées par un tri en taille des petites particules, nous observons dans le diagramme de diffraction des pics correspond à l'oxyde de fer (fig. 5.6c). En utilisant les données cristallographiques (groupe d'espace  $P4132$ , positions atomiques) de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [141], nous avons déterminé d'après l'ajustement de RIETVELD (logiciel *Fullprof*) que ces particules d'oxyde de fer, dont la taille moyenne des cristallites est très supérieure à  $500 \text{ nm}^1$ , représentent 9(1)% de la masse de l'échantillon. Des nanoparticules d'oxyde de fer ont également été observées dans d'autres échantillons (tableau 5.1), bien que cela ne soit pas systématique. L'introduction accidentelle d'air dans le montage expérimental au cours de la synthèse pourrait en expliquer l'origine.

L'ensemble des résultats structuraux obtenus sur les nanoparticules de FePt (composition globale mesurée en EDX, propriétés cristallines) est rassemblé dans le tableau 5.1. Pour deux échantillons (AO/PN = 0.5/0.5 et 1/1.5), les mesures de composition chimique (EDX) et de diffraction de RX ont été réalisées sur les deux populations de tailles séparément (tri en taille). La polycristallinité des grandes par-

<sup>1</sup> La largeur des pics de diffraction de ces particules d'oxyde de fer est inférieure ou égale à la largeur instrumentale du diffractomètre, qui est d'environ  $0.05^\circ$ .

TAB. 5.1 – *Composition chimique (mesurée en EDX) et données cristallographiques déterminées à partir de l'ajustement des diagrammes de diffraction par le logiciel Fullprof. À part les synthèses AO/PN = 0.5/0.5 et 1/1.5, où les diagrammes de diffraction et la composition chimique (EDX) ont été mesurés sur les deux populations de particules séparément (tri en taille), tous les autres diagrammes de diffraction ont été mesurés sur l'ensemble des particules (pas de tri en taille).*

	AO mmol	PN mmol	$D_m$ (nm) ( $\sigma/D_m$ )	%At Fe (EDX)	Paramètre maille (Å)	%At Fe <sup>a</sup> cœur	∅ crist. <sup>b</sup> (nm)	%M <sup>c</sup> ox. fer	$R_p$ <sup>d</sup> (%)
D1	0.5	0.5	4.0 (10%) 13.8 (8%)	50(1) <sup>e</sup> 43(2)	3.8713(12) 3.8540(13)	41(1) 45(1)	3.5(1) 6(1)	0 0	3.67 10.0
D2	0.5	0.75	4.0 (19%)	48(2)	3.8636(16)	43(1)	3.6(2)	6.3(2)	9.51
D3	0.5	1	4.1 (20%)	46(2)	3.8685(35)	42(1)	3.5(2)	10(3)	9.46
D4	1	1	4.8 (15%)	48(1)	3.8744(20)	39(1)	4.2(2)	0	8.41
D5	1	1.5	5.6 (11%) 16.0 (8%)	38(1) <sup>f</sup> -	3.8683(16) 3.8647(2)	42(1) 43(1)	5.6(3) 11.4(4)	0 9(1)	10.8 14.5
D6	1	2	5.1 (24%)	37(1)	3.8758(16)	38(1)	4.0(2)	0	9.72

<sup>a</sup> Composition du cœur déduite du paramètre de maille à l'aide d'une loi de VÉGARD (fig. 2.3).

<sup>b</sup> Diamètre moyen des cristallites déduit de la largeur des pics de diffraction (SCHERRER).

<sup>c</sup> Pourcentage massique d'oxyde de fer présent dans l'échantillon déterminé à partir de l'ajustement de RIETVELD du diagramme de diffraction.

<sup>d</sup> Facteur mesurant la qualité de l'ajustement :  $R_p = \sum_j |I_j(\text{obs}) - I_j(\text{calc})| / \sum_j |I_j(\text{obs})|$

<sup>e</sup> La concentration atomique en fer (EDX) sur l'échantillon non trié en taille est de 48.8(5)%.

<sup>f</sup> La concentration atomique en fer (EDX) sur l'échantillon non trié en taille est de 40(1)%.

ticules est alors confirmée, puisque la taille des cristallites est beaucoup plus faible que le diamètre moyen déterminé en MET (respectivement 6 nm et 13.8 nm pour la synthèse AO/PN = 0.5/0.5, 11 nm et 16 nm pour la synthèse AO/PN = 1/1.5). Pour les petites particules, qui sont constituées d'un seul cristallite, la taille des cristallites est plus proche du diamètre moyen déterminé en MET (respectivement 3.5 nm et 4.0 nm pour la synthèse AO/PN = 0.5/0.5). La présence de quelques défauts étendus (macle) dans les petites nanoparticules peut expliquer pourquoi la taille moyenne des cristallites est plus légèrement plus faible que la taille moyenne des particules.

Pour toutes les synthèses utilisant le PN, la composition chimique globale des nanoparticules de FePt mesurée en EDX est relativement proche de celle du cœur cristallisé déduite du paramètre de maille à l'aide d'une loi de VÉGARD (cf. tableau 5.1). Cela indique que l'utilisation du PN comme ligand à la place de l'amine oléique permet d'obtenir des particules de FePt de composition plus homogène. En effet, pour une même quantité de ligands (0.5 mmol de chaque), les compositions globales (EDX) et du cœur cristallisé (DRX) des nanoparticules synthétisées avec l'amine oléique sont respectivement Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> et Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>, alors qu'avec le PN, ces compositions sont respectivement Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> et Fe<sub>41</sub>Pt<sub>59</sub>.

Nous observons que la composition globale (EDX) des nanoparticules diminue



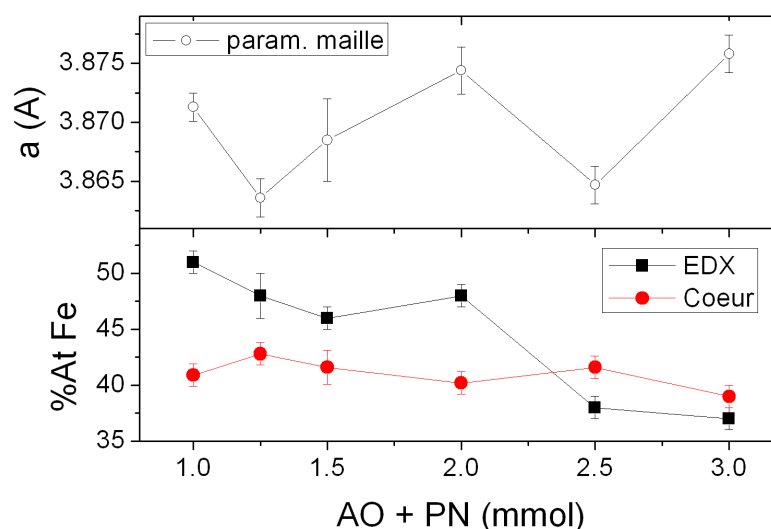


FIG. 5.7 – Variation de la composition atomique globale mesurée en EDX et de celle du cœur cristallisé déduite du paramètre de maille en fonction de la quantité totale des ligands.

avec la quantité totale de ligand (AO+PN), alors que la composition du cœur cristallisé reste approximativement autour de la même valeur ( $\text{Fe}_{41}\text{Pt}_{59}$ ) (fig. 5.7). Toutefois, le paramètre de maille varie de façon non négligeable selon la quantité de ligands utilisée (fig. 5.7), mais aucune corrélation claire n'a été établie entre cette variation et les paramètres de la synthèse. D'autres expériences sont en cours afin de clarifier l'influence de la quantité de PM et de AO sur la composition et la structure des nanoparticules de FePt.

Dans une même synthèse, l'homogénéité en composition des deux populations de particules de FePt (petites et grandes particules) semble différente. En effet, alors que la richesse en fer des petites particules est supérieure à celle du cœur cristallisé, nous observons la tendance inverse pour les grosses particules (échantillon D1 du tableau 5.1). Les propriétés structurales différentes entre les particules de 4 nm et 13.8 nm suggère donc que les grosses particules, qui sont polycristallines, ne se forment probablement pas par coalescence des particules de 4 nm. Des prélèvements au cours de la synthèse permettraient de confirmer cette hypothèse en déterminant à quel moment se forment ces grosses particules (coalescence de nucléi pendant l'étape de nucléation ou coalescence de particules pendant la croissance).

Des expériences ont montré que la phase  $L1_0$  est obtenue par recuit à la fois pour les petites particules (échantillon D1 : fraction du tri en taille correspondant aux particules de 4.0 nm) et les plus grosses (échantillon D5 : fraction du tri en taille correspondant aux particules de 16.0 nm) (§6.1).

## Discussion et conclusion

Les ligands jouent un rôle crucial dans le contrôle de la taille des particules de FePt synthétisées par voie chimique. Le facteur clé est l'énergie de liaison entre



le ligand et l'atome métallique. L'interaction entre le fer et l'acide oléique est très forte [136] alors que les groupes  $\text{-COOH}$  montrent peu d'affinité pour le platine [134]. Une meilleure affinité avec le Pt est obtenue pour des ligands présentant des groupes nitrile CN ou  $\text{NO}_2$ . D'après la classification de LEWIS, un ion métallique peut être considéré comme un acide (accepteur électronique) et un ligand comme une base (donneur d'électrons). La stabilité d'un complexe acide-base est donnée par le principe HSAB (*Hard and Soft Acid and Base*) de PEARSON [123] : les bases dures (molles) préfèrent se lier aux acides durs (mous). Comme le  $\text{Pt}^{2+}$  est un acide mou,  $\text{CN}^-$  (nitrile) une base molle et  $\text{NH}_2$  (amine) une base dure, l'interaction entre le Pt et le nitrile est plus forte qu'avec l'amine. Une étude récente sur les mécanismes de croissance de nanoparticules d'argent montre que les ligands présentant une fonction nitrile se lient fortement avec les atomes métalliques grâce à la délocalisation de la charge  $\delta^+$  sur le groupe  $\text{C}=\text{N}$  [142]. De plus, la liaison entre le Pt et le nitrile implique une délocalisation électronique sur une plus grande distance (ce qui augmente la stabilité du complexe) que dans la liaison Pt-amine (fig. 5.8).

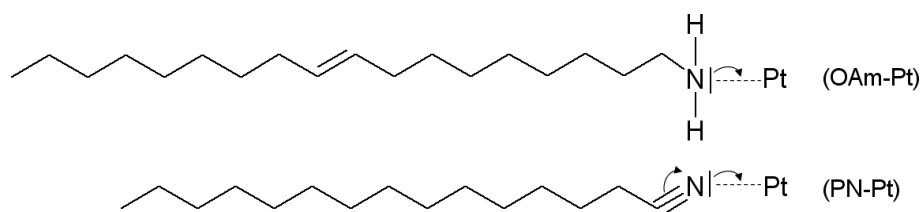


FIG. 5.8 – Formules chimiques de l'amine oléique (OAm) et du pentadécanenitrile (PN) et délocalisation électronique dans les complexes Pt-OAm et Pt-PN.

Ainsi, en utilisant le PN comme ligand pour le platine, la stabilité du complexe Pt-PN est augmentée et devient du même ordre de grandeur que celle du complexe Fe-AO. La cinétique de nucléation du Pt devient alors comparable avec celle du fer. Il se peut même que l'étape de nucléation soit dominée par la formation de nucléi riche en fer puisque la taille moyenne des particules est principalement contrôlée par la quantité de AO, qui se lie préférentiellement au fer (fig. 5.4). De même, la plus grande stabilité du complexe Pt-PN (par rapport au complexe Pt-OAm) réduit fortement la réactivité du platine, qui est maintenant du même ordre de grandeur que celle du fer, et conduit ainsi à la formation de particules de FePt plus homogène en composition.

Les mécanismes de croissance donnant lieu à la distribution bimodale observée lorsque le PN est utilisé sont encore mal compris mais il semble probable que le PN en est à l'origine. En effet, une telle distribution bimodale est également obtenue lorsque seul le PN est utilisé (fig. 5.2d). Une des hypothèses avancées pour expliquer cette distribution bimodale est la longueur plus faible de la chaîne carbonée du PN par rapport à l'OAm (fig. 5.8). Ainsi, les particules qui sont principalement recouvertes de PN auraient tendance à s'agréger, du fait de la faible distance les séparant, pour former des particules plus grosses. Une telle croissance par agrégation peut donner lieu in fine à une distribution de taille bimodale. De même, le fait qu'il y ait plus de platine à la surface de ces particules que dans celles obtenues avec les synthèses classiques, pourrait jouer un rôle dans le mécanisme de croissance menant

à la distribution de taille bimodale. Une étude approfondie de cette réaction est actuellement en cours au laboratoire.

### 5.1.3 Propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt de composition plus homogène

Nous venons de voir que les particules de FePt synthétisées avec le pentadécanenitrile (PN) ont un cœur cristallisé plus riche en fer que celle synthétisées avec l'amine oléique (OAm). Dans ce paragraphe, nous allons voir que cela a une influence sur les propriétés magnétiques des particules, notamment sur la température de CURIE.

Les propriétés magnétiques de ces nanoparticules de FePt ont été déterminées à partir des mesures de cycles d'hystérésis à différentes températures et de mesures ZFC-FC à l'aide d'un magnétomètre SQUID (voir le chapitre 3.4.2 pour une description des protocoles de mesures magnétiques).

#### Estimation de l'anisotropie magnétique

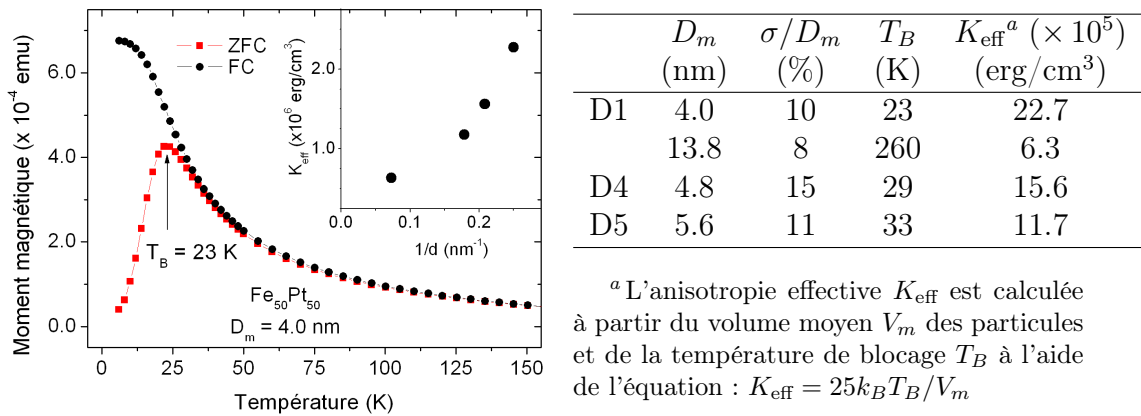


FIG. 5.9 – Variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC (avec un champ magnétique  $H = 100$  Oe) pour les nanoparticules de FePt (4.0 nm de diamètre) synthétisées avec un rapport AO/PN = 0.5/0.5. L'encadré présente la variation de l'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$  en fonction de l'inverse du diamètre des particules. L'anisotropie effective est largement dominée par l'anisotropie de surface.

La constante d'anisotropie magnétique des nanoparticules de FePt peut être estimée à partir de la température de blocage  $T_B$ , température en-dessous de laquelle la direction de l'aimantation des particules est figée. La figure 5.9 montre le résultat d'une mesure ZFC-FC pour les nanoparticules de FePt de 4.0 nm de diamètre<sup>2</sup> synthétisées avec le rapport AO/PN = 0.5/0.5. Les températures de blocage  $T_B$  des nanoparticules de FePt de différentes tailles sont rassemblées dans le tableau 5.9. La température de blocage  $T_B$  étant proportionnelle à la constante d'anisotropie

<sup>2</sup>Les particules de FePt de 4.0 nm ont été séparées des particules de FePt de 14 nm par un tri en taille.

effective et au volume des particules, nous observons une augmentation de  $T_B$  avec la taille moyenne des particules. Les valeurs des constantes d'anisotropie, qui sont de l'ordre de  $0.1$  à  $2.3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, sont très inférieures à la valeur de la phase chimiquement ordonnée L1<sub>0</sub> ( $7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>). Cela confirme les résultats obtenus en diffraction de rayons X qui montrent que les particules de FePt sont dans la phase chimiquement désordonnée.

Nous remarquons également que la constante d'anisotropie effective  $K_{\text{eff}}$ , déduite de  $T_B$  et du volume moyen des particules<sup>3</sup> diminue fortement lorsque la taille des particules augmente. Dans les particules magnétiques de taille nanométrique, la contribution de l'anisotropie de surface dans l'anisotropie totale de la particule devient généralement prépondérante. L'anisotropie magnétique effective  $K_{\text{eff}}$  dépend donc de deux termes respectivement proportionnels au volume ( $K_V$ ) et à la surface ( $K_S$ )[143]. Dans le cas d'une particule sphérique de diamètre  $d$ , l'anisotropie effective peut s'écrire :

$$K_{\text{eff}} = K_V + 6 \frac{K_S}{d} \quad (5.1)$$

L'encadré de la figure 5.9 montre que la variation de l'anisotropie effective en fonction de l'inverse du diamètre des particules suit approximativement la relation 5.1. La composition chimique étant différente d'un échantillon à l'autre, les valeurs de  $K_V$  et  $K_S$  sont également différentes, ce qui peut expliquer que la relation entre  $K_{\text{eff}}$  et l'inverse de la taille n'est pas tout à fait linéaire.<sup>4</sup> Cependant, il apparaît clairement que l'anisotropie effective des nanoparticules de FePt est dominée par des effets de surface. Cela rejoint les observations de JAMET *et al.*, effectuées sur des agrégats de Fe et Co de tailles nanométriques [118]. Cela s'explique bien sûr ici par la faible anisotropie volumique  $K_V$  des particules synthétisées dans la phase chimiquement désordonnée.

## Mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température

La principale différence observée entre les nanoparticules synthétisées avec le pentadécanenitrile et celles obtenues avec l'amine oléique est le comportement magnétique à température ambiante. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent (§4) que, tous les protocoles de synthèse utilisant l'acide oléique et l'amine oléique comme ligands, produisent des particules de FePt dont le comportement magnétique à 300 K correspond à celui d'un matériau paramagnétique<sup>5</sup>. Pour ces nanoparticules de FePt, nous avons mis en évidence que cette faible valeur de la température de Curie était due au fait que la composition chimique de la partie magnétique de la particule est pauvre en fer (alliage Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Les figures 5.10a (protocole A) et 5.10b (protocole B) présentent les cycles d'aimantation mesurés à 6 et 300 K pour ces par-

<sup>3</sup> Nous supposons, en première approximation, que le volume magnétique des particules est égal à leur volume physique déterminé en MET.

<sup>4</sup> Le meilleur ajustement donne les valeurs suivantes :  $K_V = -1.2e5$  erg/cm<sup>3</sup> et  $K_S = 0.14$  erg/cm<sup>2</sup>. Sans le point correspondant aux particules de 4.0 nm, nous obtenons  $K_V = 1.5e5$  erg/cm<sup>3</sup> et  $K_S = 0.11$  erg/cm<sup>2</sup>.

<sup>5</sup> La température de CURIE est donc inférieure à 300 K.

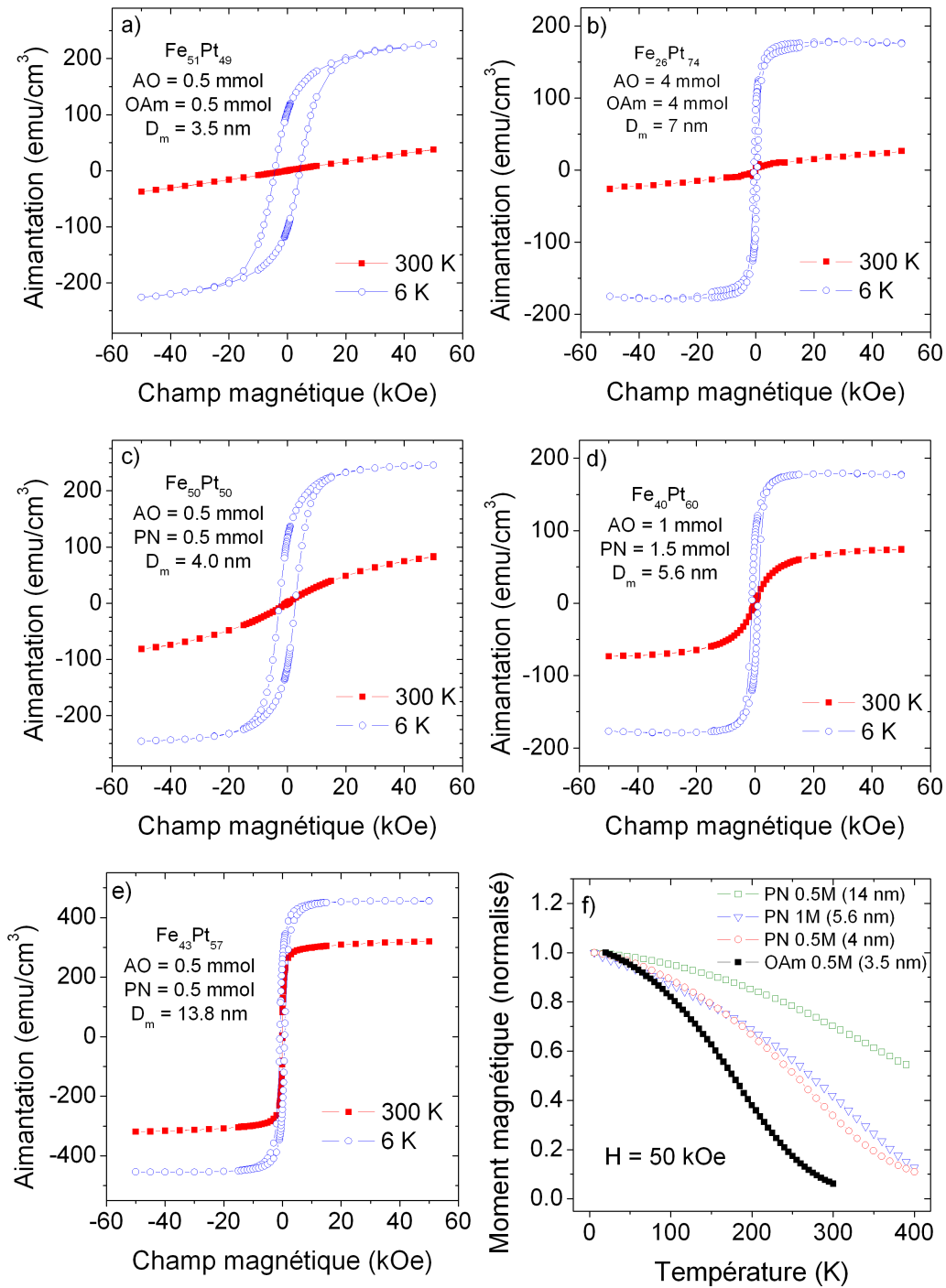


FIG. 5.10 – Cycles d'hystérésis mesurés à 6 et 300 K montrant l'influence de la structure des particules de FePt sur les propriétés magnétiques : a) structure hétérogène -cœur  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$  et surface de fer non magnétique- (protocole A), b) structure homogène mais globalement pauvre en fer (protocole B), c), d) et e) structure de composition plus homogène - cœur cristallisé  $\text{Fe}_{41}\text{Pt}_{59}$  - (synthèse nitrile D1 et D5) et f) variation de l'aimantation de ces échantillons en fonction de la température ( $H = 50$  kOe).

TAB. 5.2 – *Propriétés magnétiques des nanoparticules synthétisées avec le protocole D (pentadécanenitrile).*

Éch.	$D_m$ (nm)	$K_{\text{eff}}^a (\times 10^5)$ erg/cm <sup>3</sup>	$H_C^b$ (Oe)	$M_s^c$ (emu/cm <sup>3</sup> )	Rémanence <sup>d</sup>	$T_c^e$ (K)	$\alpha^f$
D1	4.0	22.7	2700	254	0.45	383(1)	1.68(1)
	13.8	6.3	800	456	0.51	618(2)	1.68(1)
D4	4.8	15.6	1500	231	0.49	444(2)	1.47(2)
D5	5.6	11.7	1000	185	0.48	433(1)	1.53(2)

<sup>a</sup> Constante d'anisotropie effective déduite de la température de blocage et du volume des particules.

<sup>b</sup> Champ coercitif mesuré à 6 K.

<sup>c</sup> Aimantation à saturation déterminée à partir du cycle d'hystérésis mesuré à 6 K.

<sup>d</sup> Rapport entre l'aimantation en champ nul et l'aimantation à saturation mesurées à 6 K.

<sup>e</sup> Température de CURIE déterminée en ajustant la variation de l'aimantation des particules, sous un champ magnétique de 50 kOe, avec une loi en puissance de la température T (équ. 3.10).

<sup>f</sup> Exposant de la loi de puissance de T (équ. 3.10).

ticules de FePt présentant un cœur pauvre en fer (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>). Nous voyons clairement que pour ces particules, l'aimantation mesurée à 300 K varie linéairement avec le champ magnétique appliqué, ce qui est attendu pour un matériau paramagnétique.

L'utilisation du PN comme ligand pour le Pt a permis de synthétiser des particules dont le cœur cristallisé est plus riche en fer (tableau 5.1). L'augmentation de la concentration en fer de l'alliage FePt se traduisant par une augmentation de la température de Curie, nous devrions observer une valeur plus élevée de celle-ci pour les particules synthétisées avec le nitrile.

Les figures 5.10c, d et e présentent les cycles d'aimantation mesurés à 6 et 300 K pour les particules synthétisées avec différents rapport AO/PN. Nous remarquons, pour ces différentes particules, que l'aimantation mesurée à 300 K suit une loi de LANGEVIN. Cette loi (équ. 2.5) est attendue pour des particules ferromagnétique dans l'état superparamagnétique (2.3.1) et suggère donc que la température de CURIE est supérieure à la température ambiante. Cette augmentation de la température de CURIE des particules de FePt synthétisées avec le PN est bien visible sur la figure 5.10f qui montre la variation de l'aimantation des particules avec la température pour les différentes synthèses. Ainsi, l'utilisation du PN à la place du OAm permet d'augmenter fortement la température de CURIE  $T_C$  des particules de FePt : on passe alors de 260 K (particules cœur/coquille) à 380 K voir 620 K pour les particules de composition homogène (cf. tableau 5.2).

L'ensemble des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt, synthétisées pour différents rapports AO/PN, est donné dans le tableau 5.2. La diminution du champ coercitif  $H_C$  avec l'augmentation de la taille des particules est parfaitement corrélée avec la diminution de la constante d'anisotropie effective observée précédemment à partir des mesures ZFC-FC (tableau 5.9). Pour tous les échantillons, nous observons une rémanence proche de 0.5, valeur attendue pour des particules dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement orientés. L'aimantation à saturation

des particules est relativement faible (de l'ordre de 20% de la valeur de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ). Cela peut s'expliquer d'une part, en supposant que la surface des particules est non magnétique du fait de la forte interaction entre les atomes de surface et les ligands recouvrant les particules [130], et d'autre part, par l'existence d'une forte anisotropie de surface par rapport à l'anisotropie de volume (fig. 5.9) qui tend à réduire l'aimantation totale de la particule en imposant une orientation radiale des spins à la surface de la particule [144].

Les valeurs de la température de CURIE sont déterminées en ajustant la variation de l'aimantation des particules de FePt (fig. 5.10f) avec une loi en puissance de la température  $T$  (équ. 3.10). Si l'augmentation de la température de Curie est sans doute liée à l'augmentation de la taille des particules, nous pensons qu'elle est majoritairement liée à l'enrichissement en fer du cœur cristallisé des particules de FePt. En effet, la figure 5.11 montre la forte corrélation qui existe entre la température de CURIE et le paramètre de maille<sup>6</sup> des particules de FePt synthétisées suivant différents protocoles.

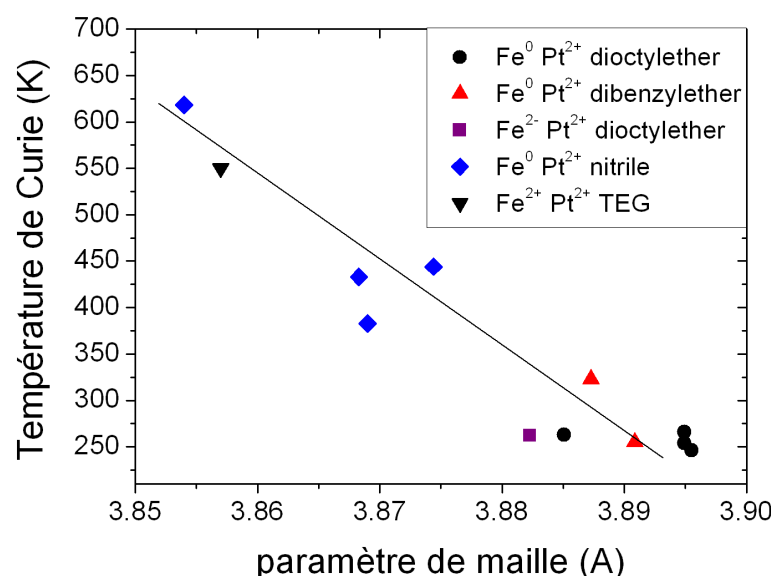


FIG. 5.11 – Variation de la température de Curie des particules de FePt, synthétisées selon différents protocoles, en fonction de leur paramètre de maille.

#### 5.1.4 Conclusion du protocole nitrile

Nous avons mis en évidence que l'utilisation du pentadécanenitrile, à la place de l'amine oléique, permet de réduire fortement la réactivité du platine qui est alors comparable à celle du fer. La principale conséquence de cette modification des cinétiques de réaction est la formation de particules de FePt de composition plus homogène. En effet, la composition chimique du cœur cristallisé déterminée à partir du paramètre de maille (loi de VÉGARD) est beaucoup plus proche de la composition

<sup>6</sup> Le paramètre de maille est relié à la composition chimique par une loi de VÉGARD (fig. 2.3).

globale mesurée en EDX. Cet enrichissement en fer du cœur cristallisé modifie également les propriétés magnétiques, impliquant notamment une forte augmentation de la température de CURIE.

De plus, l'utilisation du pentadécanenitrile permet de synthétiser des nanoparticules de FePt de composition homogène dans une gamme importante de taille (de 3 à 6 nm) en modifiant simplement le rapport des quantités de ligands. Des particules de FePt polycristallines de 12 à 16 nm sont également obtenues à partir de ce protocole. Cependant, les mécanismes de croissance donnant lieu à une distribution de taille bimodale sont encore mal compris.

Enfin, la phase  $L1_0$  est obtenue après un recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1 h pour toutes les particules de FePt synthétisées avec le pentadécanenitrile, quelque soit la taille des particules.

Nous pensons donc que ces particules sont mieux adaptées pour les applications visées que celles produites avec les protocoles de la littérature.

## 5.2 Protocole E : procédé polyol $Fe^{2+}$ $Pt^{2+}$ TEG

Nous avons également étudié un autre protocole de synthèse qui permet d'obtenir des particules de FePt de composition plus homogène mais qui, nous le verrons, présente de nombreux inconvénients par rapport à la synthèse utilisant le pentadécanenitrile.

Cette synthèse repose sur un principe entièrement différent, le procédé polyol. Ce procédé est très largement répandu dans la synthèse de nanoparticules métalliques. On peut citer par exemple la synthèse de particules de FeNi et CoNi [145], de particules d'or [146], de particules de Fe, Co et Ni [147].

Le principal avantage de ce procédé est la grande simplicité de la procédure expérimentale puisque le polyol sert à la fois de solvant, de réducteur et de ligand. Rappelons que dans les trois protocoles précédents, le solvant (dioctylether ou dibenzylether) joue, en principe, le seul rôle de solvant, et que des ligands spécifiques sont ajoutés (tel que l'amine et l'acide oléique). Un réducteur spécifique peut également être utilisé.

Cette méthode a également été appliquée à la synthèse de particules de FePt par B. JEYADEVAN *et al.* [107, 79]. Ces auteurs sont parvenus à synthétiser des particules de FePt partiellement ordonnées en utilisant du TEG comme solvant, ligand et agent réducteur du  $Fe(acac)_2$  et  $Pt(acac)_2$ . D'après ces auteurs, le point clé de la synthèse de nanoparticules partiellement ordonnée est le ratio solvant/Pt. Cependant, la valeur de ce rapport n'est indiquée dans aucun des articles publiés par cette équipe et nous n'avons pu reproduire leurs résultats : seule la phase désordonnée a été obtenue.

Ce processus de synthèse présente l'inconvénient de produire des particules très dispersées en taille et fortement agrégées. En effectuant un échange de ligand à la surface de ces particules (transfert de phase du TEG vers l'hexane), SATO *et al.* ont fortement diminué l'agrégation des particules de FePt synthétisées par le procédé polyol [86, 87]. Cependant, ils ont remarqué que les particules ainsi dispersées

avaient une composition en fer très inférieure ( $Fe_{30}Pt_{70}$ ) à celle des particules avant le transfert de phase ( $Fe_{50}Pt_{50}$ ). Les hypothèses avancées par SATO *et al.* pour expliquer ce surprenant résultat sont soit une dispersion sélective des particules riches en platine soit une dissolution du fer par l'acide oléique.

Ainsi, ce protocole de synthèse de nanoparticules de FePt présente de nombreux inconvénients (forte dispersion en taille, agrégation importante, chute de la concentration en fer dans les particules après transfert de phase). Toutefois, nous avons synthétisé des nanoparticules de FePt avec ce protocole car, aucun ligand n'étant utilisé, cela permet de mettre en valeur l'influence des ligands sur les propriétés physiques.

### 5.2.1 Propriétés structurales

#### Étude par microscopie électronique en transmission

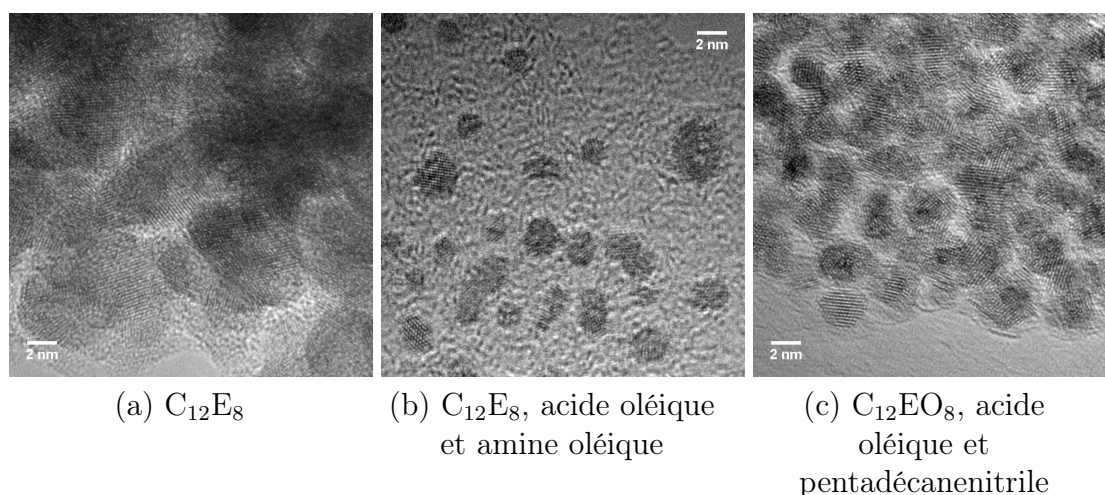


FIG. 5.12 – Clichés de microscopie électronique en transmission d'un dépôt de nanoparticules de FePt synthétisées dans le TEG avec différents ligands.

Les résultats publiés par B. JEYADEVAN montrent que les particules synthétisées dans le TEG sont très agrégées. Pour tenter de remédier à ce problème, nous avons utilisé une molécule, le  $C_{12}EO_8$ , qui présente une partie similaire au TEG et une longue chaîne carbonée permettant ainsi de faire la liaison entre les particules, recouvertes de TEG et le solvant organique, ce qui devrait empêcher la forte agrégation des particules. Malheureusement, les particules ainsi synthétisées sont très agrégées, comme le montre l'image MET de la figure 5.12 (a). Pour tenter d'augmenter la solubilité des nanoparticules dans les solvants organiques, la synthèse a été effectuée en présence de  $C_{12}EO_8$ , d'acide oléique et d'amine oléique. En effet, ces deux dernières molécules, grâce à leur bonne affinité avec le Fe et le Pt, vont recouvrir les nanoparticules permettant ainsi leur solubilisation dans les solvants organiques alors que le  $C_{12}E_8$  permettra leur solubilité dans le TEG. Les nanoparticules de FePt ainsi synthétisées sont mieux dispersées mais sont trop petites ( $D_m = 2.7$  nm et  $\sigma = 0.24$ ) pour que cette voie de synthèse soit intéressante (cf figure 5.12 (b)).



Nous avons également utilisé d'autres ligands tel que le pentadécanenitrile. La fonction nitrile interagissant plus fortement avec le platine que la fonction amine, des particules plus grosses ont été obtenues mais l'agrégation est plus importante (cf figure 5.12 (c)). Dans la suite, nous ne présenterons que les résultats relatifs aux particules synthétisées en présence de  $C_{12}EO_8$ .

La forte coalescence de ces particules ne nous a pas permis de déterminer la distribution de taille des particules, mais on peut estimer leur taille moyenne à 5 nm. Pour ce protocole, JEYADEVAN *et al.* obtiennent des particules partiellement ordonnées après synthèse dans le TEG à 300°C. Nous n'avons pas pu déterminer à partir des images MET si tel est le cas pour notre échantillon car la forte coalescence de ces particules empêche leur observation en haute résolution. Les quelques plans atomiques que nous avons pu observer en haute résolution correspondent aux plans (111) et (200) et suggère que ces particules synthétisées dans le TEG sont dans la phase chimiquement désordonnée. Ceci sera confirmé par les mesures de diffraction de rayons X (cf. paragraphe 5.2.1) qui montrent clairement que la structure cristalline des particules est la structure cubique à faces centrées de la phase chimiquement désordonnée.

## Étude de la composition et de la structure

Les protocoles précédents utilisent des précurseurs de fer dans lesquels celui-ci est à l'état métallique ( $Fe^0$  pour le  $Fe(CO)_5$ ) ou anionique ( $Fe^{2-}$  pour le  $Na_2Fe(CO)_4$ ) et l'utilisation d'un réducteur n'est pas nécessaire pour obtenir l'alliage métallique FePt. Dans la synthèse polyol, un précurseur de fer cationique, le  $Fe(acac)_2$ , est utilisé comme source de fer. Or, la faible valeur du potentiel rédox du couple  $Fe^{2+}/Fe^0$  ( $E^0 = -0.44$  V) implique, en général, l'utilisation d'un réducteur fort pour réduire le fer oxydé  $Fe^{2+}$ . Le réducteur utilisé dans cette synthèse, le TEG, qui est également de solvant, n'est à priori pas assez fort pour réduire les ions  $Fe^{2+}$  dans des conditions « normales » de réaction (température ambiante). Cependant, les mesures de micro-analyse X montrent que la composition chimique globale des nanoparticules de FePt est proche de la stoechiométrie ( $Fe_{46}Pt_{54}$ ) et donc que pratiquement la totalité du fer initialement présent dans le ballon a réagi ( $\frac{[Fe(acac)_2]}{[Pt(acac)_2]} = 1$ ). Ce résultat montre que le TEG, un réducteur faible, est capable de réduire les ions  $Fe^{2+}$  à très hautes températures (330°C).

À partir des mesures de diffraction de rayons X, nous pouvons conclure que les nanoparticules synthétisées dans le TEG sont dans la phase chimiquement désordonnée. En effet, aucun des pics de surstructure de la phase  $L1_0$  n'est visible dans le diagramme de diffraction de ces nanoparticules de FePt (fig. 5.13). Nos résultats sont différents de ceux de JEYADEVAN *et al.*, car nous n'avons pas utilisé le bon rapport TEG/ $Pt(acac)_2$  qui permet d'obtenir des particules partiellement ordonnées. Comme les conditions de synthèse ne sont pas explicitées dans les publications de JEYADEVAN *et al.* et que les particules présentent des inconvénients majeurs (forte distribution en taille et agrégation), nous avons choisi de ne pas rechercher les conditions de synthèse permettant d'obtenir des particules partiellement ordonnées.

Le paramètre de maille déterminé à partir de la position des différents pics de dif-

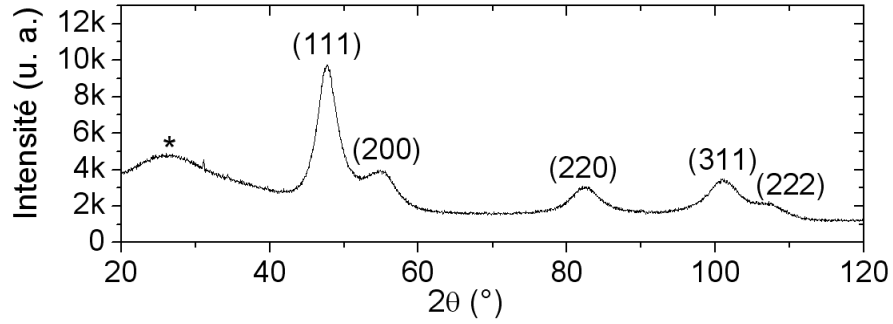


FIG. 5.13 – *Diagramme de diffraction de rayons X (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) de nanoparticules de  $Fe_{46}Pt_{54}$  synthétisées dans le TEG. La structure cristalline est identifiée comme étant la structure cubique à faces centrées de la phase chimiquement désordonnée de l'alliage FePt. Le pic repéré par une étoile correspond au substrat de verre.*

fraction ( $3.857(6) \text{ \AA}$ ) est significativement plus faible que celui des autres synthèses utilisant l'acide et l'amine oléique ( $\approx 3.88 \text{ \AA}$ ). De plus, la composition chimique du cœur cristallisé déduite du paramètre de maille à partir d'une loi de VEGARD (fig. 2.3) est très proche de la composition chimique globale mesurée en EDX (respectivement  $Fe_{44}Pt_{56}$  et  $Fe_{46}Pt_{54}$ ). Ainsi, nous n'observons pas de structure cœur-coquille pour ce protocole de synthèse où ni l'acide oléique ni l'amine oléique ne sont utilisés.

La composition globale et du cœur cristallisé étant proche de la stœchiométrie, la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  est obtenue après un recuit sous vide à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1 h (voir §6.1).

### 5.2.2 Propriétés magnétiques

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés magnétiques de ces nanoparticules de FePt. Les résultats de l'étude structurale des nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^{2+}$   $Pt^{2+}$  TEG, suggèrent qu'elles sont homogènes en composition. Nous verrons dans la suite que les propriétés magnétiques de ces nanoparticules sont en accord avec les résultats de l'étude structurale et sont en effet très différentes de celles des nanoparticules présentant une structure hétérogène (cœur riche en Pt et surface riche en Fe).

#### Mesures Zero Field Cooled - Field Cooled (ZFC-FC)

Les mesures ZFC-FC montrent que la température de blocage  $T_B$ , température au-dessus de laquelle les nanoparticules sont superparamagnétiques, est égale à 85 K et la connaissance du volume moyen des nanoparticules nous permettra d'estimer la valeur de la constante d'anisotropie. Malheureusement, la forte agrégation des particules ne nous a pas permis de déterminer leur distribution de taille à partir de l'étude en microscopie électronique en transmission. Cependant, nous pouvons estimer leur taille moyenne à environ 5 nm (fig. 5.12a). Nous obtenons ainsi une

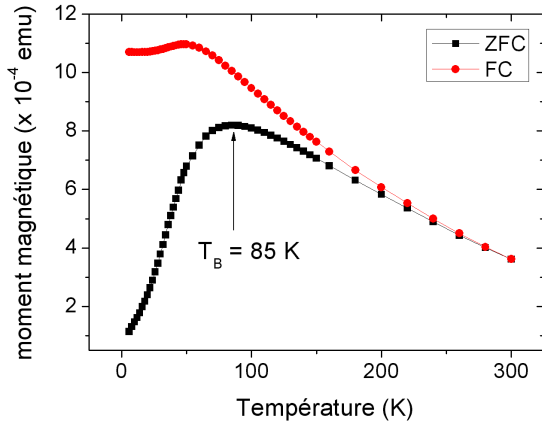


FIG. 5.14 – Variation de l'aimantation en fonction de la température lors d'une mesure ZFC-FC (avec un champ magnétique  $H = 100$  Oe) pour les nanoparticules de FePt préparées à partir du protocole  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Pt}^{2+}$  TEG.

valeur moyenne de la constante d'anisotropie effective  $\langle K_{eff} \rangle$  à  $4.5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>, valeur très inférieure à celle de la phase L1<sub>0</sub> de l'alliage Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> ( $7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>). Cette faible valeur d'anisotropie indique que les particules ne sont pas dans la phase L1<sub>0</sub>, mais dans la phase chimiquement désordonnée, confirmant ainsi les résultats obtenus en diffraction de rayons X.

La variation presque linéaire à haute température de la courbe ZFC et la présence d'un pic vers 48 K dans la courbe FC, sont les signes d'interactions magnétostatiques entre les particules [61, 121]. Nous verrons plus loin que le cycle d'hystérésis mesuré à 6 K présente une rémanence inférieure à 0.5 ce qui suggère également la présence d'interactions magnétostatiques. La forte agrégation des particules observée en microscopie électronique en transmission, et donc la faible distance entre elles, peut expliquer ces interactions. Cependant, il faut noter que ces particules ne sont pas en contact, mais séparées par une couche organique constituée de TEG. Cette molécule ne disposant pas d'une longue chaîne carbonée<sup>7</sup>, elle ne parvient pas à empêcher l'agrégation des particules. Des mesures de perte de masse réalisées en thermogravimétrie montrent que la proportion massique de cette matière organique est de l'ordre de 13%.

## Mesures d'aimantation en fonction du champ et de la température

Les cycles d'aimantation de ces nanoparticules de FePt homogènes en composition ont été mesurés pour différentes températures (fig. 5.15a). Dans un premier temps, nous remarquons que la valeur de l'aimantation à saturation mesurée à 6 K est relativement faible (310 emu/cm<sup>3</sup>) devant celle de l'alliage massif Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> (1140 emu/cm<sup>3</sup>). Cette faible valeur peut s'expliquer par la présence d'une couche non magnétique à la surface des particules certainement due aux interactions entre la surface et les atomes d'oxygènes du TEG recouvrant les particules. L'origine de la formation d'une telle couche non magnétique a été discutée à la page 93. Nous pouvons noter que dans le cas des particules synthétisées dans le TEG, où la majorité du fer magnétique se trouve dans le volume de la particule (pas de surface riche en fer), l'aimantation à saturation est significativement plus élevée que celles

<sup>7</sup> Les formules développées des différentes molécules utilisées sont données en annexes.

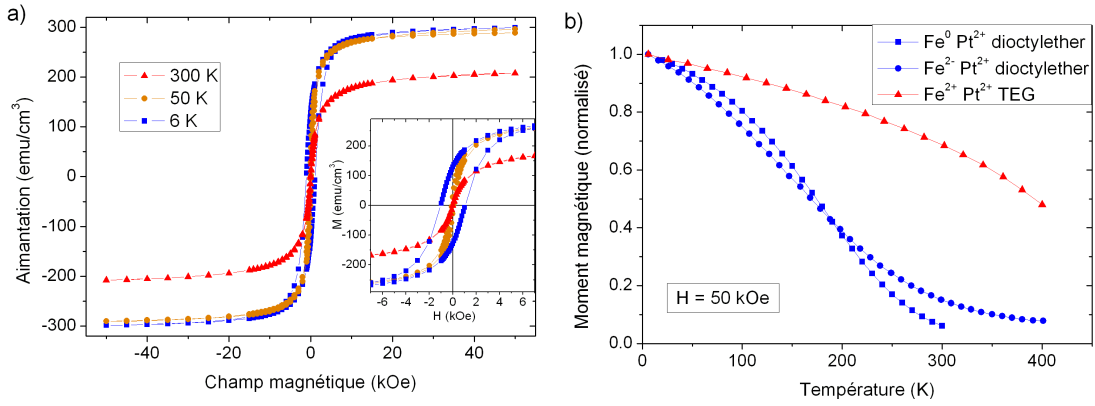


FIG. 5.15 – a) Cycles d'hystérésis de nanoparticules de FePt synthétisées par le protocole  $Fe^{2+}Pt^{2+}$  TEG. L'encadré présente une vue élargie des cycles d'aimantation pour les faibles valeurs de champ magnétique. b) Variation de l'aimantation avec la température pour les nanoparticules de FePt synthétisées dans le TEG. Les courbes d'aimantation correspondant aux particules qui présentent une structure cœur-coquille sont également présentées.

des particules présentant une structure cœur riche en platine - surface riche en fer.

Le comportement magnétique à température ambiante de ces nanoparticules de  $Fe_{46}Pt_{54}$  est une autre indication qu'elles sont plus homogènes en composition. En effet, l'aimantation des particules synthétisées avec le TEG suit une loi de LANGEVIN, loi attendue pour des particules dans l'état superparamagnétique (fig. 5.15a cycle à 300 K) alors que celle des particules présentant un cœur pauvre en fer suit une loi quasi-linéaire avec la champ magnétique à température ambiante (voir la figure 4.14 par exemple). Cette différence de comportement est liée à la faible valeur de la température de CURIE (proche de 300 K) des nanoparticules présentant un cœur pauvre en fer, alors que celle des particules synthétisées dans le TEG, qui ont un cœur proche de  $Fe_{50}Pt_{50}$ , est beaucoup plus élevée.

La température de CURIE a été estimée à partir de mesures d'aimantation sous fort champ en fonction de la température. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.15b, la variation de l'aimantation avec la température est beaucoup plus rapide pour les particules présentant un cœur pauvre en fer que pour les particules synthétisées dans le TEG qui ont un cœur proche de la stœchiométrie. En utilisant une loi de puissance (equ. 3.10), nous avons estimé la valeur de la température de CURIE de ces particules à environ 550 K. D'après l'étude menée par KUSSMAN *et al.* sur la variation de la température de CURIE<sup>8</sup>[48] pour l'alliage massif  $Fe_xPt_{1-x}$ , une valeur proche de 550 K pour la température de CURIE correspond à une composition atomique proche de  $Fe_{40}Pt_{60}$ . Cette valeur, proche de la composition globale déterminée en EDX ( $Fe_{46}Pt_{54}$ ) et du cœur cristallisé  $Fe_{44}Pt_{56}$  indique clairement que les particules de FePt synthétisées dans le TEG ont une composition homogène et ne présentent donc pas la structure cœur-coquille mise en évidence sur les protocoles

<sup>8</sup>la variation de la température de Curie  $T_c$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage massif  $Fe_xPt_{1-x}$  est représentée sur la figure 2.4

utilisant l'acide et l'amine oléique.

### 5.2.3 Conclusion du protocole TEG

Nous avons mis en évidence que le protocole  $Fe^{2+}$   $Pt^{2+}$  TEG, dont le principe est basé sur la réduction à très haute température de sel ionique de Fe et de Pt par un polyol, et en absence de ligand, permet la synthèse de nanoparticules de FePt de composition homogène et stœchiométrique. En effet, à la fois les propriétés structurales (composition du cœur cristallin égale à  $Fe_{44}Pt_{56}$ ) et les propriétés magnétiques (volume magnétique de composition proche de  $Fe_{40}Pt_{60}$ ) sont proches de la composition globale déterminée en EDX ( $Fe_{46}Pt_{54}$ ). Nous pensons que des particules de composition homogène sont obtenues avec ce protocole car aucun ligand spécifique au fer et au platine n'est utilisé.

Cependant, l'absence de ligand se traduit par une forte agrégation et une importante polydispersité en taille des nanoparticules synthétisées par ce protocole.

## 5.3 Conclusion

Le rôle clé joué par les ligands du Fe et du Pt dans la structure des nanoparticules de FePt a été mis en évidence. L'augmentation de l'interaction entre le Pt et son ligand en utilisant le pentadécanenitrile au lieu de l'amine oléique, nous a permis de synthétiser des particules de FePt de composition plus homogène. À la fois les données structurales (diminution du paramètre de maille) et magnétiques (augmentation de la température de CURIE) indiquent que la composition du cœur des particules est plus riche en fer et proche de la composition globale. De plus, l'utilisation du pentadécanenitrile permet de synthétiser des nanoparticules de FePt de composition homogène dans une gamme importante de taille (de 3 à 6 nm) en modifiant simplement le rapport [AO]/[PN].

Cette étude n'est cependant pas complète et d'autres expériences doivent être réalisées afin de mieux comprendre l'influence des ligands sur la taille et la composition atomique des nanoparticules. De plus, les mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules de FePt donnant lieu à la formation d'une distribution de taille bimodale n'ont pu être déterminés de façon claire.

## Chapitre 6

# Mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt

Nous rappelons que tous les protocoles de synthèse étudiés produisent des nanoparticules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée. Or, seule la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ <sup>1</sup> possède les propriétés magnétiques adéquates (forte anisotropie magnétocristalline) pour les applications telles que les média magnétiques à ultra-haute densité de stockage. Dans ce chapitre, nous allons étudier les mécanismes de mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt.

Dans une première partie, nous présenterons les résultats des recuits conventionnels réalisés sur l'ensemble des échantillons étudiés. Nous verrons que nous obtenons d'une part, la phase chimiquement ordonnée  $L1_2$  pour les particules globalement déficientes en fer. D'autre part, la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  est obtenue à la fois pour les particules de composition homogène (protocole avec le nitrile et procédé polyol) et pour les particules présentant une structure hétérogène mais globalement stœchiométrique (cœur riche en platine et surface riche en fer). Une série de recuit à différentes températures sera également présentée afin de déterminer les mécanismes de la formation de la phase  $L1_0$  dans ces nanoparticules de FePt de structure hétérogène.

Une deuxième partie est consacrée aux expériences de recuit in-situ dans un microscope électronique en transmission. Ce type d'expérience permet d'étudier les mécanismes de la formation de la phase chimiquement ordonnée dans une seule particule.

La mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt lors de recuits conventionnels requiert des températures élevées (de l'ordre de 650°C) qui dégradent les ligands présents à leur surface et entraînent inévitablement leur coalescence. Nous avons donc exploré une autre voie de mise en ordre chimique des particules à faible température (300°C) : l'irradiation par des ions  $He^+$ . Les premiers résultats de la mise en ordre chimique assisté par irradiation feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

---

<sup>1</sup> Pour plus de précisions sur les différentes phases cristallines de l'alliage FePt, se reporter au chapitre §2.1.

## 6.1 Recuit thermique

Le diagramme de phase de l'alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  indique que pour une composition atomique comprise entre  $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$  et  $\text{Fe}_{62}\text{Pt}_{38}$  la phase thermodynamiquement stable à température ambiante est la phase  $\text{L1}_0$ . Dans le cas de particules déficientes en fer avec une composition comprise entre  $\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}$  et  $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ , c'est la phase chimiquement ordonnée  $\text{L1}_2$  qui est obtenue (voir fig. 2.2). Parmi les différentes phases cristallines de l'alliage FePt (phase chimiquement désordonnée, phases chimiquement ordonnées  $\text{L1}_0$  et  $\text{L1}_2$ ) seule la phase  $\text{L1}_0$  possède les propriétés magnétiques adéquates (très forte anisotropie magnétocristalline permettant de stabiliser la direction de l'aimantation des particules de FePt jusqu'à des tailles de 3.5 nm) pour pouvoir être utilisée dans les média magnétiques à ultra-haute densité de stockage.

Nous rappelons que tous les protocoles étudiés produisent des particules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée qui est une phase métastable à température ambiante. Il est possible de faire évoluer cette structure vers l'état thermodynamiquement stable (phase  $\text{L1}_0$  ou  $\text{L1}_2$  selon la composition de l'alliage) en augmentant la diffusion des atomes de Fe et de Pt par des recuits à haute température (typiquement  $650^\circ\text{C}$ ).

Dans le cas des particules présentant une structure hétérogène (un cœur riche en platine  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$  et une surface riche en fer), la disponibilité du fer de surface est primordiale pour l'obtention de la phase  $\text{L1}_0$ . En effet, si celui-ci n'est pas disponible (formation d'un oxyde de fer par exemple), la phase  $\text{L1}_2$  sera obtenue après recuit car le cœur cristallisé a une composition comprise dans le domaine de stabilité de cette phase. À l'inverse, si le fer de surface est disponible, il peut diffuser vers le cœur cristallisé déficient en fer pour former un alliage homogène de composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  qui évoluera ensuite vers la phase chimiquement ordonnée  $\text{L1}_0$ . Pour vérifier cela, nous avons réalisé des recuits à haute température.

Les recuits des nanoparticules de FePt ont été réalisés dans un four dédié à cette étude et qui a été conçu par Jean-Christophe PILLET du laboratoire Nanostructures et Magnétisme du CEA Grenoble. Le système de chauffage est constitué de deux crayons chauffants insérés dans une pièce en cuivre. La température maximale atteinte est de l'ordre de  $750^\circ\text{C}$  et une pièce en cuivre vient recouvrir l'échantillon afin d'homogénéiser la température de l'échantillon. Enfin, une pompe turbo-moléculaire permet de réaliser des recuits sous un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar ( $10^{-4}$  Pa).

Les nanoparticules de FePt sont déposées sur un substrat de silicium (orienté [001] et oxydé thermiquement) par évaporation d'une goutte de la solution de toluène contenant les particules. L'épaisseur des dépôts est typiquement de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ . Une fois recuit, le dépôt de particules est analysé en diffraction de rayons X ( $\lambda_{\text{Co}} = 1.78901 \text{ \AA}$ ) et en magnétométrie SQUID.

### 6.1.1 Mise en ordre chimique par recuit

Pour les échantillons évoqués dans ce manuscrit, nous avons réalisé des recuits sous vide à une température de  $650^\circ\text{C}$  pendant 1 h. Nous pouvons classer les échantillons selon la phase chimiquement ordonnée obtenue après recuit :  $\text{L1}_0$  ou  $\text{L1}_2$ .

Dans un premier temps, nous allons présenter les données structurales, notamment les valeurs des paramètres de mailles et le paramètre d'ordre à longue distance. Enfin, nous nous intéresserons aux propriétés magnétiques obtenues après recuit.

### Propriétés structurales

Les propriétés structurales des nanoparticules de FePt ont été obtenues par l'ajustement des données expérimentales par le logiciel *Fullprof*. Une description précise de la technique de diffraction de rayons X, et de l'utilisation du logiciel *Fullprof* pour déterminer le paramètre de maille, la taille des cristallites et le paramètre d'ordre à longue distance sont donnés au §3.3. De même, le lecteur non familier avec la structure cristalline de la phase  $L1_0$  du FePt pourra se reporter au §2.1.

Un paramètre important pour caractériser le degré d'ordre chimique (alternance de plans purs de fer et de platine) est le paramètre d'ordre à longue distance  $S$ . Il varie de 0 pour un alliage chimiquement désordonné à 1 pour un alliage parfaitement ordonné (et pour une composition  $Fe_{50}Pt_{50}$ ). Ce paramètre d'ordre  $S$  est déterminé de façon indirecte à partir des taux d'occupation des atomes de fer sur le sous-réseau du fer et du platine en utilisant l'équation 2.1. Ces taux d'occupation atomiques sont obtenus par un ajustement de RIETVELD du diagramme de diffraction expérimental avec le logiciel *Fullprof*.

Ces taux d'occupation dépendent à la fois du paramètre d'ordre à longue distance et de la composition de l'alliage FePt (eqn. 3.5) et il n'est pas possible, à partir de l'intensité relative des pics de diffraction, de déterminer ces deux paramètres. Par exemple, les intensités relatives des pics de diffraction d'un alliage  $Fe_{50}Pt_{50}$  avec un paramètre d'ordre  $S = 0.85$  sont les mêmes que celles d'un alliage  $Fe_{45}Pt_{55}$  avec un paramètre d'ordre  $S = 0.9$ <sup>2</sup>. Les paramètres de maille de la phase  $L1_0$  dépendant de la composition atomique de l'alliage FePt, il est possible, a priori, d'estimer celle-ci. Cependant, la composition des différents échantillons étant proche de la stœchiométrie, nous avons choisi, pour l'ajustement de RIETVELD, de fixer la composition atomique de l'alliage à  $Fe_{50}Pt_{50}$  pour la phase  $L1_0$ . De même, nous avons fixé la composition à  $FePt_3$  pour la phase  $L1_2$ .

Les figures 6.1a et 6.1b montrent les diagrammes de diffraction expérimentaux et simulés de nanoparticules de FePt recuites donnant respectivement la phase  $L1_0$  et la phase  $L1_2$ . Pour ces deux phases chimiquement ordonnées, les mêmes pics de surstructure, caractéristiques de l'ordre chimique, sont visibles (pics encadrés dans la figure 6.1). Il est cependant aisé de différencier la phase  $L1_2$  de la phase  $L1_0$  puisque nous observons pour cette dernière phase, un dédoublement des pics de diffraction (200), (220) et (311) du fait de la tétragonalité de sa maille cristalline ( $a = b \neq c$ ).

Le tableau 6.1 rassemble les données structurales relatives aux nanoparticules de FePt donnant la phase  $L1_0$  après un recuit de 1 h à 650°C. Il est important de noter que la phase  $L1_0$  n'est obtenue, après recuit, que pour les nanoparticules de FePt dont la composition globale est proche de la stœchiométrie. Lorsque les

<sup>2</sup> Les intensités relatives des différents pics varient très peu avec la composition atomique de l'alliage. Par exemple, l'intensité relative du pic (311) varie de 3% lorsque la concentration atomique en fer de l'alliage varie de 30 à 50%.



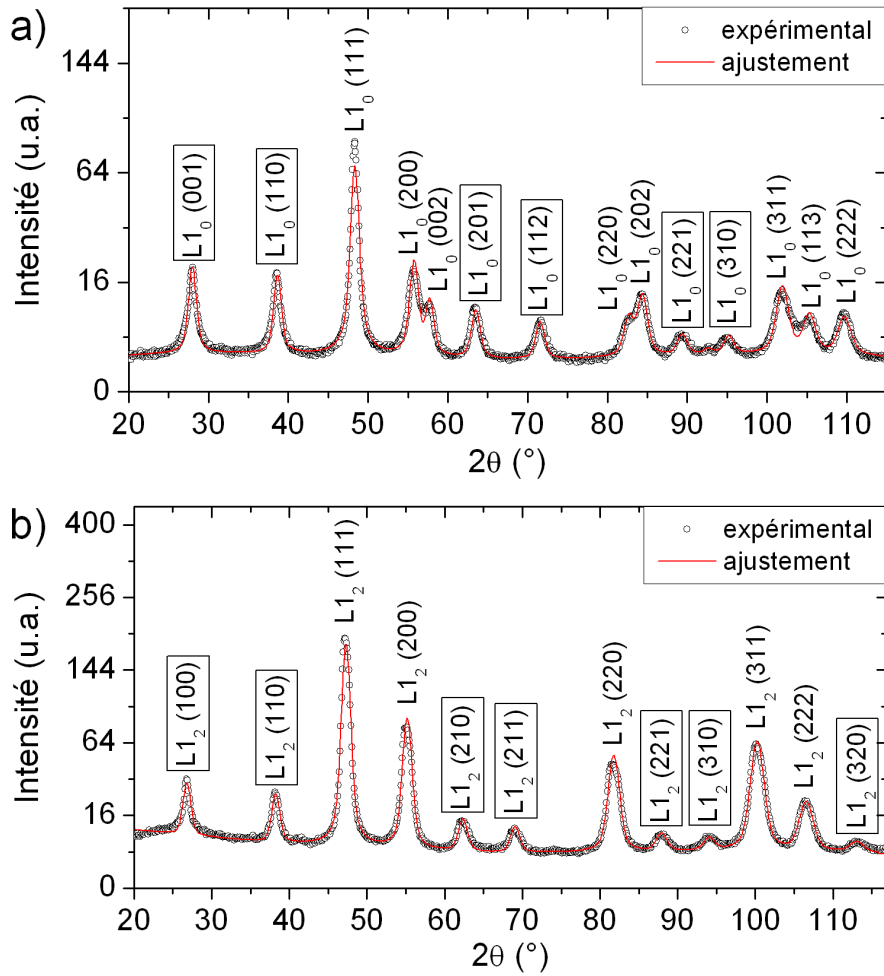


FIG. 6.1 – Exemples de diagrammes de diffraction de rayons  $X$  expérimentaux ( $\circ$ ) et simulés par Fullprof (—) des deux phases chimiquement ordonnées obtenues après le recuit des nanoparticules de FePt : a) phase  $L1_0$  pour des particules stœchiométrique (échantillon A3) et b) phase  $L1_2$  pour les particules pauvres en fer (échantillon A2). Les pics de surstructure caractéristiques de l'ordre chimique sont encadrés.

nanoparticules de FePt sont globalement sous-stœchiométriques (concentration en fer comprise entre 20 et 40%), c'est la phase chimiquement ordonnée  $L1_2$  qui est obtenue après recuit (table 6.2).

Nous avons montré au chapitre §4 que les protocoles de synthèse utilisant l'acide et l'amine oléique produisaient des nanoparticules présentant une structure hétérogène : un cœur riche en platine ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) et une surface riche en fer<sup>3</sup> (échantillon A1, A3, B2 et C1). Il est intéressant de noter que cette structure n'empêche pas l'obtention de la phase  $L1_0$  après un recuit (cf. tableau 6.1). Ceci est une indication directe du fait que les atomes de fer présents à la surface de ces particules sont disponibles et peuvent diffuser vers le cœur riche en Pt pour former la phase chimi-

<sup>3</sup> Pour l'échantillon A3, une coquille d'oxyde de fer de 1 nm d'épaisseur est présente autour des nanoparticules, d'où une concentration atomique globale en fer supérieure à 50%.

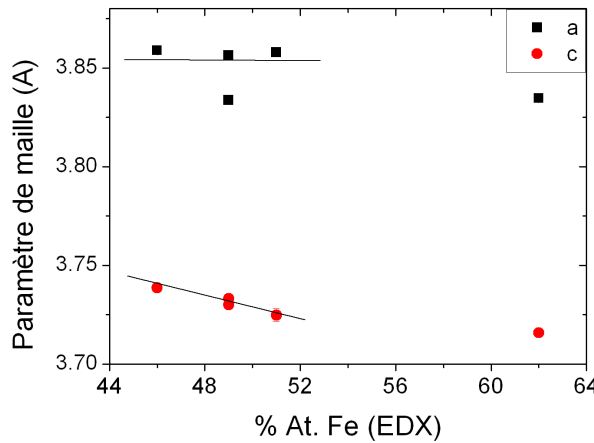


FIG. 6.2 – Variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase  $L1_0$  en fonction de la concentration atomique en fer mesurée en EDX. La concentration en fer du dernier point (62%) ne correspond sans doute pas à la celle de l'alliage  $FePt$  puisque une épaisse coquille d'oxyde de fer était présente, avant recuit, à la surface des particules de  $FePt$  de cet échantillon. Les traits sont des guides pour les yeux.

quement ordonnée  $L1_0$  stœchiométrique. La disponibilité du fer de surface suggère que l'état d'oxydation déterminé en XPS pour ce fer ( $Fe^{3+}$ ) est probablement lié à un transfert de charge vers les ligands plutôt qu'à un réel oxyde de fer. Les mécanismes de la mise en ordre chimique de ces particules étudiés au cours d'une série de recuit à différentes températures seront présentés plus loin (§6.1.2).

Pour les particules dans la phase  $L1_0$ , nous observons que le paramètre d'ordre à longue distance  $S$  est relativement élevé, bien qu'il soit toujours inférieur à 1. Nous pouvons attribuer ceci au fait que, soit les particules de  $FePt$  n'ont pas la composition idéale  $Fe_{50}Pt_{50}$  (d'après l'équation 2.2, la valeur maximale du paramètre d'ordre  $S$  est donc inférieure à 1), soit la température et/ou la durée du recuit ne sont pas suffisant pour atteindre l'ordre maximal. Différentes études ont montré que les nanoparticules de  $FePt$  présentent une dispersion dans leur composition atomique, plus ou moins élevé selon le protocole de synthèse [83, 85, 84]. Les valeurs de composition atomique relativement différentes d'une particule à l'autre impliquent également une dispersion dans les valeurs du paramètre d'ordre à longue distance, et la valeur moyenne du paramètre d'ordre  $s$  déterminée à partir du diagramme de diffraction sera toujours inférieure à 1. Toutefois, l'importante coalescence des particules qui a lieu lors des recuits à haute température peut éventuellement induire une homogénéisation de la composition entre les particules.

Nous observons également une variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , qui peut être reliée à celle de la concentration atomique en fer des nanoparticules mesurée en EDX (fig 6.2). Lorsque la concentration en fer diminue, nous observons une augmentation du paramètre de maille  $c$  (distance entre deux plans atomiques purs) alors que le paramètre de maille  $a$  est plus ou moins constant. Ceci n'est pas surprenant et s'explique de la manière suivante : lorsque la concentration en Pt augmente, les plans atomiques qui ne contenaient que du Fe pour la composition  $Fe_{50}Pt_{50}$ , sont progressivement enrichis en Pt, et le paramètre de maille  $c$  augmente (les atomes de Pt sont plus gros que ceux de Fe). Par contre, les plans atomiques purs de Pt le restent et le paramètre de maille  $a$  est presque constant avec l'augmentation de la concentration atomique en Pt. Une évolution similaire a été observée par KLEMMER *et al.*[43].

Le dernier point important à souligner est la forte coalescence des nanoparticules

TAB. 6.1 – *Propriétés structurales des nanoparticules de FePt dont la composition globale, proche de la stœchiométrie, permet l'obtention de la phase L1<sub>0</sub> après un recuit sous vide à 650°C pendant 1 h. Les paramètres structuraux ont été obtenus par l'ajustement des données expérimentales par le logiciel Fullprof.*

Protocole	Ech.	Composi- tion globale (EDX)	Avant recuit c.f.c.		Après recuit L1 <sub>0</sub>		
			a (Å)	D (nm) <sup>a</sup>	a (Å)	S <sup>b</sup>	D (nm)
$Fe^0 Pt^{2+}$ <i>dioctylether</i>	$\mathcal{A}1$	Fe <sub>51</sub> Pt <sub>49</sub>	3.8851(18)	3.3(1)	3.8579(21)	0.97(2)	5.8(4)
	$\mathcal{A}3$	Fe <sub>62</sub> Pt <sub>38</sub>	3.8842(3)	4.2(2)	3.7248(32)		
			Fe <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub>		3.8346(9)	0.96(2)	11.4(6)
			Fe <sub>32</sub> Pt <sub>58</sub>		3.7158(12)		
$Fe^0 Pt^{2+}$ <i>dibenzylether</i>	$\mathcal{B}2$	Fe <sub>49</sub> Pt <sub>51</sub>	3.8873(20)	4.7(2)	3.8337(7)	0.95(2)	13.0(5)
			Fe <sub>30</sub> Pt <sub>70</sub>		3.7300(10)		
$Fe^{2-} Pt^{2+}$ <i>dioctylether</i>	$\mathcal{C}1$	Fe <sub>49</sub> Pt <sub>51</sub>	3.8822(35)	3.0(2)	3.8564(24)	0.87(2)	5.3(5)
			Fe <sub>34</sub> Pt <sub>66</sub>		3.7330(35)		
$Fe^0 Pt^{2+}$ <i>dioctylether</i> <i>nitrile</i>	$\mathcal{D}1$	Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	3.8713(12)	3.5(2)	3.8471(41)	0.72(3)	4.6(4)
	$\mathcal{D}5^d$	n.m.	Fe <sub>41</sub> Pt <sub>59</sub>		3.7528(71)		
			3.8647(9)	11(1)	3.8578(3)	0.95(3)	31(2)
			Fe <sub>42</sub> Pt <sub>58</sub>		3.7275(4)		
$Fe^{2+} Pt^{2+}$ <i>TEG</i>	$\mathcal{E}$	Fe <sub>46</sub> Pt <sub>54</sub>	3.857(6)	2.6(4)	3.8588(9)	0.96(2)	9.8(8)
			Fe <sub>44</sub> Pt <sub>56</sub>		3.7386(13)		

<sup>a</sup> Taille moyenne des cristallites déterminée à partir de la loi de SCHERRER.

<sup>b</sup> Paramètre d'ordre à longue distance.

<sup>c</sup> Composition atomique du cœur cristallisé déduite du paramètre de maille (loi de VÉGARD).

<sup>d</sup> Fraction du tri en taille correspondant aux particules de FePt de 16 nm.

TAB. 6.2 – *Propriétés structurales des nanoparticules de FePt qui, étant globalement déficientes en fer, donnent la phase L1<sub>2</sub> après un recuit sous vide à 650°C pendant 1 h. Les paramètres structuraux ont été obtenus par l'ajustement des données expérimentales par le logiciel Fullprof.*

Protocole	Éch.	Composi- tion globale	Avant recuit c.f.c.		Après recuit L1 <sub>2</sub>		
			a (Å)	D (nm)	a (Å)	S	D (nm)
$Fe^0 Pt^{2+}$ <i>dioctylether</i>	$\mathcal{A}2$	Fe <sub>39</sub> Pt <sub>61</sub>	3.8949(30)	4.7(3)	3.8696(6)	0.99(2)	10.6(3)
			Fe <sub>24</sub> Pt <sub>76</sub>				
$Fe^0 Pt^{2+}$ <i>dibenzylether</i>	$\mathcal{B}1$	Fe <sub>26</sub> Pt <sub>74</sub>	3.8909(20)	6.5(4)	3.8680(8)	0.79(3)	7.7(3)
			Fe <sub>27</sub> Pt <sub>73</sub>				
$Fe^{2-} Pt^{2+}$ <i>dioctylether</i>	$\mathcal{C}2$	Fe <sub>29</sub> Pt <sub>71</sub>	3.8999(17)	4.2(4)	3.8589(29)	0.85(2)	4.7(3)
			Fe <sub>20</sub> Pt <sub>80</sub>				

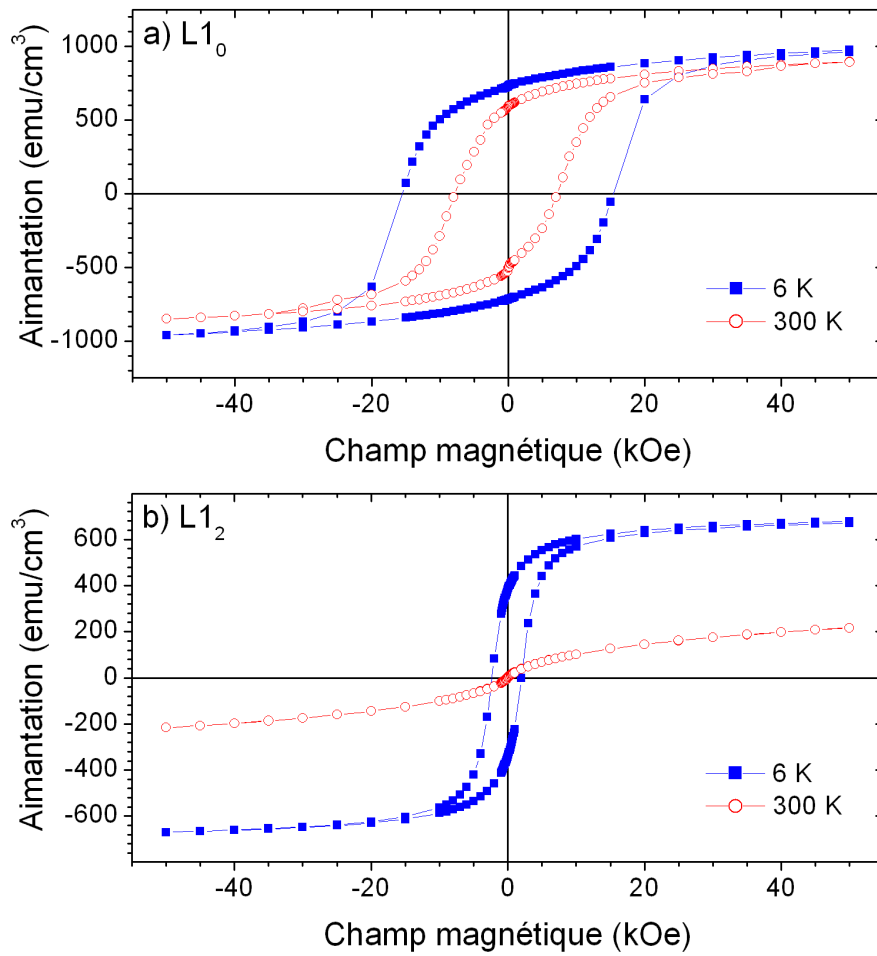


FIG. 6.3 – Cycles d'aimantation mesurés à des températures de 6 et 300 K pour les deux phases chimiquement ordonnées obtenues après le recuit des nanoparticules de FePt : a) phase  $L1_0$  pour des particules stœchiométrique (échantillon A1) et b) phase  $L1_2$  pour les particules pauvres en fer (échantillon A2).

lors des recuits. En effet, nous observons une forte augmentation de la taille moyenne des cristallites après un recuit à 650°C pendant 1 h. Nos observations rejoignent celles de nombreux autres travaux [148, 22] qui indiquent que cette coalescence fait suite à la décomposition thermique<sup>4</sup> des ligands présents à la surface des particules et qui maintenaient une distance de quelques nanomètres entre elles.

### Propriétés magnétiques

Nous avons également étudié les propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt après les recuits. Les figures 6.3a et 6.3b montrent les cycles d'hystérésis mesurés à 6 et 300 K pour des nanoparticules de FePt qui donnent, après un recuit sous vide à 650°C pendant 1 h, respectivement la phase  $L1_0$  et la phase  $L1_2$ . Les propriétés magnétiques de ces deux phases chimiquement ordonnées sont très différentes.

<sup>4</sup> Cette décomposition débute vers 350°C et est complète avant 500°C.

Premièrement, un cycle d'hystérésis ouvert ( $H_c \neq 0$ ) n'est observé à température ambiante que pour la phase  $L1_0$ , ce qui est cohérent avec la forte anisotropie magnétocritalline de cette phase. Ce n'est pas le cas de la phase  $L1_2$  et les nanoparticules de FePt dans cette phase sont superparamagnétiques à 300 K.

Deuxièmement, l'évolution avec la température de l'aimantation à saturation des nanoparticules de FePt dans la phase  $L1_0$  est relativement faible, alors que l'aimantation à saturation des nanoparticules dans la phase  $L1_2$  est divisée par 3 lorsque la température passe de 6 à 300 K. Cela suggère que la température de CURIE des particules dans la phase  $L1_0$  est très supérieure à la température ambiante, et que celle des particules dans la phase  $L1_2$  est à peine supérieure à 400 K. La concentration atomique en fer peu élevée des particules dans la phase  $L1_2$  ( $\text{Fe}_{25}\text{Pt}_{75}$ ) explique cette faible valeur.

Nous pouvons remarquer que pour les deux phases chimiquement ordonnées  $L1_0$  et  $L1_2$  l'aimantation à saturation mesurée à 6 K atteint des valeurs comparables à celles de l'alliage massif (1140 emu/cm<sup>3</sup> pour l'alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  dans la phase  $L1_0$ ). Nous pensons que la forte augmentation de l'aimantation à saturation lors du recuit (l'aimantation à saturation n'était que de 250 emu/cm<sup>3</sup> avant recuit) est liée d'une part, à une augmentation de la taille des particules due à la coalescence des particules, et d'autre part à la dégradation pendant le recuit des ligands présents à la surface des particules. En effet, nous supposons que la faible aimantation observée pour les particules de FePt avant recuit s'explique par l'existence d'une couche non magnétique à la surface des particules du fait de la forte interaction entre le fer de surface et les ligands. Leur dégradation à haute température lors des recuits permet à la surface des particules de retrouver leur aimantation et une forte augmentation de l'aimantation des particules est observée.

Enfin, nous observons après recuit, une forte augmentation de la rémanence ( $M(H=0)/M_{\text{sat}} \approx 0.7$ ). Pour une assemblée de particules sans interaction et dont les axes d'anisotropie sont aléatoirement distribués dans l'espace, une rémanence de 0.5 est attendue. Une valeur plus importante de la rémanence suggère un couplage d'échange entre les particules [64, 149]. Cette supposition est supportée par les résultats de l'étude en diffraction de rayons X qui montrent une forte coalescence des particules après recuit.

Le tableau 6.3 rassemble les valeurs du champ coercitif  $H_c$  et de l'aimantation à saturation  $M_s$  mesurées à 6 et 300 K pour quelques uns des échantillons étudiés. Les valeurs élevées du champ coercitif mesurées à température ambiante et à 6 K attestent que la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  est bien obtenue pour ces échantillons, confirmant ainsi les résultats de diffractions de rayons X.

### 6.1.2 Mécanismes de mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt de structure cœur-coquille

Nous avons vu précédemment que les particules de FePt présentant une structure cœur(riche en Pt)-coquille(riche en fer) donnent la phase  $L1_0$  après un recuit. Ce résultat indique que le fer de surface est disponible et qu'il peut diffuser vers le cœur cristallisé riche en platine pour former la phase  $L1_0$ .

TAB. 6.3 – *Propriétés magnétiques de nanoparticules de FePt chimiquement ordonnées après un recuit à 650°C.*

Éch.	6 K		300 K	
	$M_{\text{sat}}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_c$ (kOe)	$M_{\text{sat}}$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_c$ (kOe)
A1	1050	15.5	960	7.6
C1	650	17.8	600	6.0
D1 <sup>a</sup>	840	9.4	750	4.0
D4	730	15.7	660	10.3
D5 <sup>b</sup>	916	20.0	870	16.0
E	1090	15.9	900	9.6

<sup>a</sup> Particules de 14 nm (tri en taille)

<sup>b</sup> Particules de 16 nm (tri en taille)

Nous avons voulu étudier les mécanismes de la mise en ordre chimique de ces particules, notamment les premières étapes lorsque le fer commence à diffuser vers le cœur. Pour cela, nous avons réalisé une série de recuit (d’une durée de 1 heure) sous vide à différentes températures (entre 300°C et 650°C) sur l’échantillon A1 qui présentent une structure cœur coquille. La structure et les propriétés magnétiques ont été analysées au cours de la mise en ordre chimique par diffraction de rayons X ( $\lambda_{\text{Co}}=1.789 \text{ \AA}$ ) et des mesures d’aimantation.

La lecture des paragraphes §2.1.1 et §3.3.3 est vivement recommandée afin de suivre facilement le raisonnement.

La figure 6.4 montre les diagrammes de diffraction obtenus pour les nanoparticules de FePt après des recuits à différentes températures. Nous pouvons remarquer qu’il n’y a aucun changement de structure après un recuit à 300°C et 350°C. Ce n’est qu’après un recuit à 400°C, que nous voyons apparaître deux pics très larges et peu intenses qui correspondent aux pics de surstructure (001) et (110) de la phase chimiquement ordonnée L1<sub>0</sub> (ces pics sont repérés par une étoile dans la figure 6.4). Ensuite, nous observons une augmentation de l’intensité de ces 2 pics de surstructure lorsque la température de recuit augmente. Nous pouvons interpréter cette augmentation de l’intensité des pics de surstructures selon deux modèles :

- Toutes les particules de FePt sont partiellement ordonnées (paramètre d’ordre à longue distance inférieur à 1) et l’augmentation de l’intensité des pics de surstructure est liée à celle du paramètre d’ordre à longue distance  $S$  (l’intensité des pics de surstructure est proportionnelle à  $S^2$ ) ;
- Certaines particules sont chimiquement désordonnées ( $S = 0$ ) alors que d’autres sont parfaitement ordonnées ( $S \approx 1$ ) : l’augmentation de l’intensité des pics de surstructure est cette fois liée à l’augmentation du volume ordonné, c’est à dire du nombre de particules ayant un paramètre d’ordre  $S \approx 1$ .

Le fait qu’il y ait une forte dispersion des propriétés physiques des particules (dispersion en taille et surtout en composition [83]) implique que toutes les particules ne s’ordonneront pas à la même température et que certaines, trop éloignées de la stoechiométrie, ne s’ordonneront pas dans la phase L1<sub>0</sub> mais dans la phase L1<sub>2</sub>.

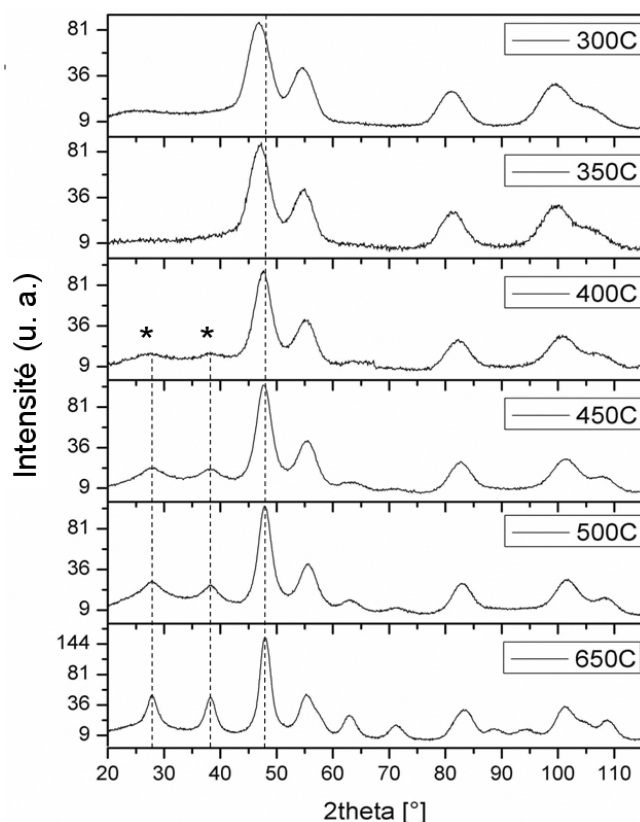


FIG. 6.4 – Étude par diffraction de rayons X de la structure des particules de FePt (cœur-coquille; échantillon A1) au cours de recuit à différentes températures. Les 2 pics principaux de la phase chimiquement ordonnée (001) et (110) sont repérés par une étoile.

Il semble donc évident que les deux modèles proposés sont trop simples et que l'on se trouve dans un cas intermédiaire beaucoup plus complexe à traiter : à la fois l'ordre à longue distance  $S$  et le volume ordonné augmentent au cours du recuit.

De plus, nous pouvons remarquer que la largeur des pics de surstructure est toujours supérieure à celle des pics fondamentaux. Cela indique que la taille des domaines (partiellement) ordonnés est plus faible que celle des domaines non ordonnés. Une analyse plus poussée montre que la taille des domaines ordonnés est même inférieure à la taille des particules. Ainsi, l'ordre chimique est sûrement différent d'une particule à l'autre, mais il semblerait que, en plus, l'ordre chimique ne soit pas homogène au sein d'une même particule. Cette hypothèse a été vérifiée au cours de recuit in-situ dans un microscope électronique en transmission (cf. §6.2). En effet, nous avons observé que l'ordre chimique apparaît d'abord à proximité de la surface des particules pour ensuite se propager à l'ensemble du volume de la particule. Les images MET des figures 6.12 et 6.14 illustrent parfaitement le fait que l'ordre chimique, caractérisé par les plans (001), n'apparaît pas sur l'ensemble de la particule.

Tout ceci fait qu'il est très difficile d'ajuster correctement les diagrammes de diffraction, que ce soit avec un mélange de phase (phase désordonnée et phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ ) ou seulement la phase partiellement ordonnée ( $S < 1$ ). Nous pouvons cependant dire qu'après un recuit à 400°C, nous sommes en présence d'un mélange de particules partiellement ordonnées (elles sont responsables de l'apparition des pics de surstructure très larges et peu intenses) et de particules peu ou

pas ordonnées. Dans ce cas, les pics fondamentaux du diagramme de diffraction, mesurée après un recuit à 400°C, peuvent être attribués aux particules chimiquement désordonnées, et leur ajustement avec FullProf donne un paramètre de maille de 3.86 Å. Cette valeur, nettement inférieure à celle obtenue avant recuit suggère que le cœur cristallisé des particules est maintenant plus riche en fer. Nous attribuons cette diminution du paramètre de maille à la diffusion du fer de surface vers le cœur de la particule.

Ce résultat montre que dès 400°C, le fer de surface est capable de diffuser pour enrichir le cœur de la particule, ce qui permet ensuite d'obtenir la phase chimiquement ordonnée lors de recuit à plus haute température.

Les résultats de l'étude magnétique apportent des informations supplémentaires. En effet, nous pouvons voir sur la figure 6.5*b* une augmentation de l'aimantation à saturation des particules après un recuit à 300°C et 350°C, alors qu'aucun changement n'est visible au niveau de la structure. L'augmentation de l'aimantation peut être attribuée au fait que la surface redevient magnétique suite à la décomposition d'une partie des ligands fixés à la surface des particules (rappelons qu'il est très probable que la surface des particules soit non magnétique du fait de son interaction avec les ligands). L'augmentation de la température de CURIE observée après un recuit à 300°C et 350°C (cf. fig. 6.5*a*) est cohérent avec le fait que plus de fer magnétique contribue à l'aimantation des particules. Cette augmentation de la température de CURIE après un recuit à 300°C se voit également très bien sur les cycles d'aimantation à température ambiante (fig. 6.6*a*) puisque l'aimantation suit dans ce cas la loi de LANGEVIN, loi attendue pour des particules superparamagnétiques, alors qu'avant une variation linéaire avec le champ magnétique était observée (la température de Curie des particules avant recuit est inférieure à 300 K).

Lorsque la température de recuit est supérieure à 400°C, la diffusion du fer de surface vers le cœur augmente et la formation de domaine chimiquement ordonnée peut avoir lieu. Cela est confirmé par l'augmentation du champ coercitif et de l'aimantation à saturation, ainsi que par l'apparition, à température ambiante, d'un cycle d'aimantation ouvert. Un recuit à haute température (650°C) entraîne d'une part, la transformation en la phase L1<sub>0</sub> de la majorité des particules, qui est conforté par la forte augmentation du champ coercitif, et d'autre part d'une forte coalescence des particules. En effet, les cycles d'hystérésis mesurés à 6 K et 300 K (cf. fig. 6.6) après un recuit à 650°C possède une rémanence réduite très supérieure à 0.5 qui est la valeur attendue pour une assemblée de particules aléatoirement orientées et sans interaction. La valeur observée, autour de 0.7, suggère que les particules sont en interaction d'échange [64, 149].

Cette étude montre que la mise en ordre chimique des nanoparticules présentant une structure cœur-coquille se déroule selon le schéma suivant :

- lors d'un recuit à 300°C, une partie des ligands liés à la surface des particules sont dégradés. Il en résulte une augmentation de l'aimantation à saturation et de la température de CURIE car la surface redevient en partie magnétique.
- à 400°C, le fer de surface commence à diffuser vers le cœur riche en platine pour former un alliage homogène plus proche de la stœchiométrie. Cela s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille et d'une augmentation de



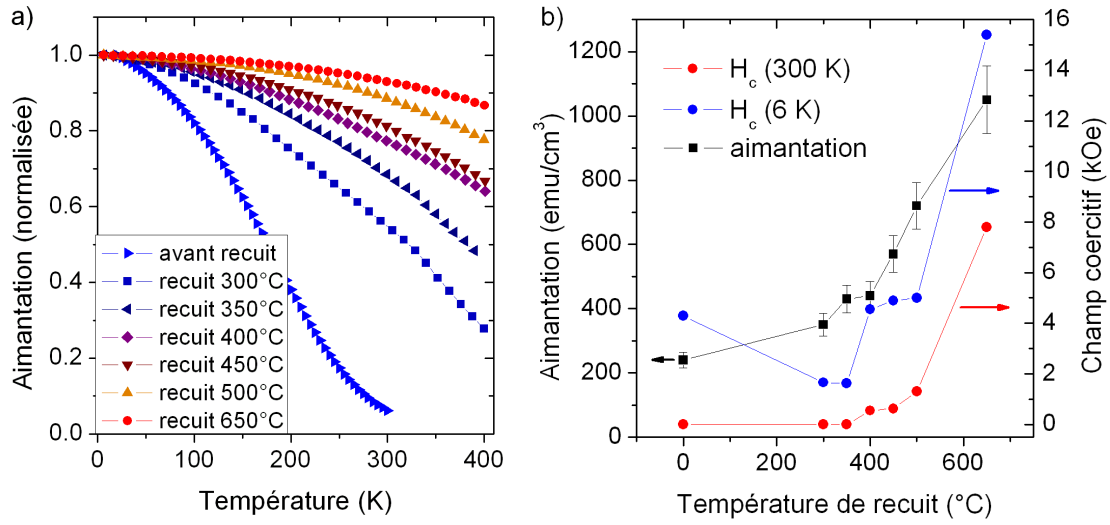


FIG. 6.5 – Série de recuit de nanoparticules de FePt présentant une structure cœur-coquille (échantillon A1) : a) Mesures d'aimantation en fonction de la température pour différentes températures de recuit. b) Évolution avec la température de recuit de l'aimantation à saturation et des champs coercitifs mesurés à 6 et 300 K.

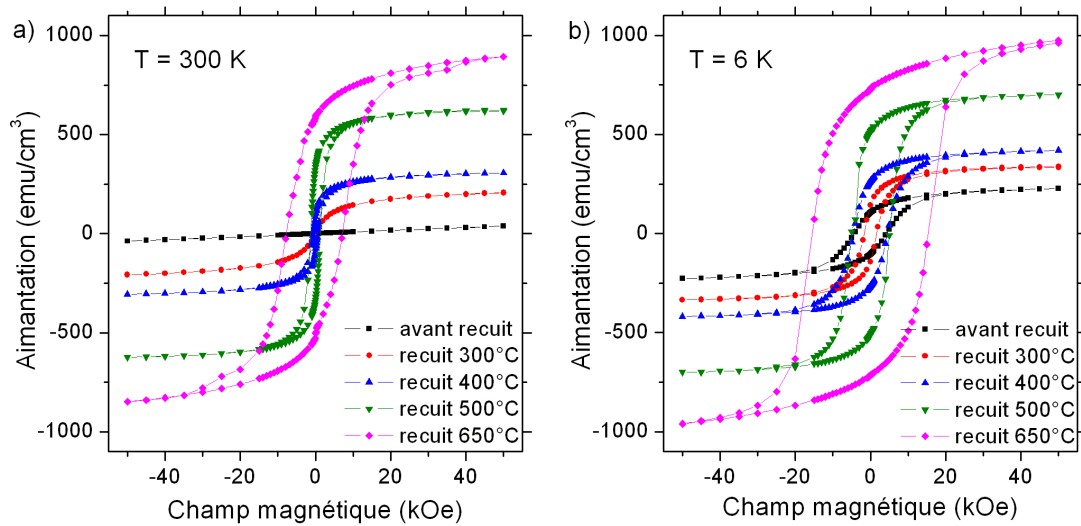


FIG. 6.6 – Évolution avec la température de recuit (de 1 heure sous vide) des cycles d'aimantation mesurée à une température de a) 300 K et b) 6 K, pour des nanoparticules de FePt présentant une structure cœur-coquille (échantillon A1).

la température de Curie et de l'aimantation.

- à plus haute température, l'ordre chimique et le volume ordonné augmentent et une augmentation du champ coercitif, de l'aimantation et de la température de Curie est observée.

En conclusion, ces résultats sont cohérents avec le modèle structural proposé pour ces nanoparticules : un cœur cristallisé riche en platine et une surface riche en fer non magnétique.

## 6.2 Microscopie électronique en transmission : recuit « in-situ »

Afin d'étudier les mécanismes de la mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt, nous avons réalisé des recuits « in-situ » dans un microscope électronique en transmission. Pour cela, nous avons utilisé un porte-objet spécifique muni d'un élément chauffant permettant d'élever la température de l'échantillon jusqu'à 650°C. Les particules de FePt sont déposées sur une grille de microscopie munie d'une membrane de carbone dont la stabilité à haute température dépend en partie de son épaisseur. Après quelques essais, nous avons trouvé qu'une membrane de carbone de 30 nm d'épaisseur semble être un bon compromis entre cette stabilité et le contraste obtenu en imagerie (un très bon contraste entre les particules et la membrane de carbone est obtenu avec des membranes de carbone ultra-fines de 3 nm d'épaisseur mais celles-ci se déchirent sous l'effet combiné des hautes températures et de l'irradiation par les électrons).

Les observations en microscopie électronique lors des recuits « in-situ » ont été réalisées par Pascale BAYLE-GUILLEMAUD du laboratoire LEMMA du CEA Grenoble au moyen d'un microscope électronique en transmission Jeol 3010 avec une tension d'accélération de 300 kV.

### 6.2.1 Particules cœur-coquille : FePt@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le premier échantillon étudié correspond à des nanoparticules synthétisées à l'aide du protocole A ( $Fe^0 Pt^{2+}$  diocetyether). Les conditions de synthèse (excès de surfactants) nous ont permis de synthétiser des particules de FePt de 6.9 nm de taille moyenne avec une distribution assez large de 23% (voir figure 6.7 d). L'étude des images MET en haute résolution a révélé que la structure cristalline des particules est la structure cubique faces centrées, correspondant à la phase chimiquement désordonnée (fig. 6.7 b et c). Ce résultat est également confirmé en diffraction de rayons X, où aucun pic de surstructure n'est visible (fig. 6.8).

Bien que la valeur moyenne de la composition atomique de ces nanoparticules, mesurée en EDX, soit Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub>, celle de leur cœur cristallisé - déduite du paramètre de maille ( $a=3.893 \text{ \AA}$ ) - est de Fe<sub>25</sub>Pt<sub>75</sub>. Nous n'avons pas observé de particules d'oxyde de fer, ni en microscopie électronique, ni en diffraction de rayons X, pouvant expliquer cette apparente déficience en fer des nanoparticules. Un tel résultat a été déjà obtenu pour des nanoparticules de FePt de 3.5 nm (voir §4.4) et peut - dans

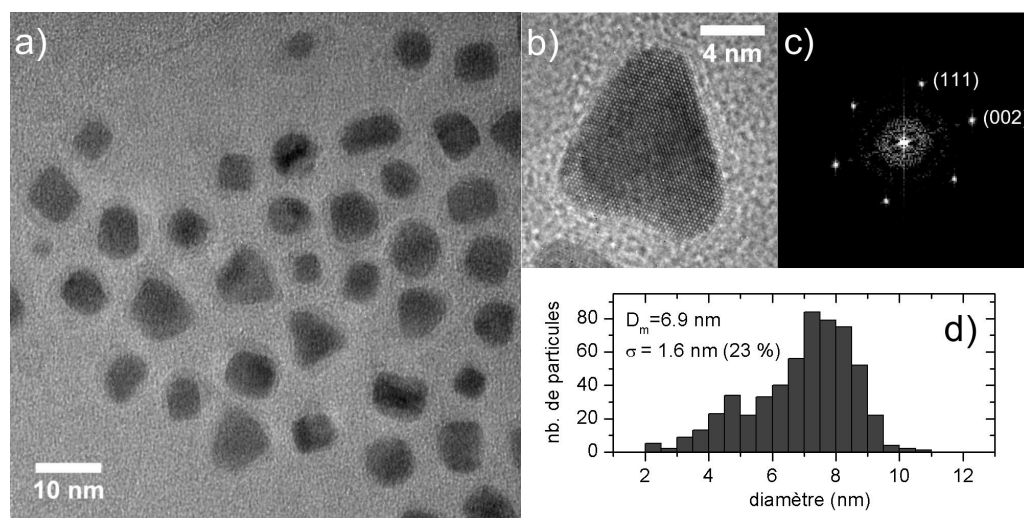
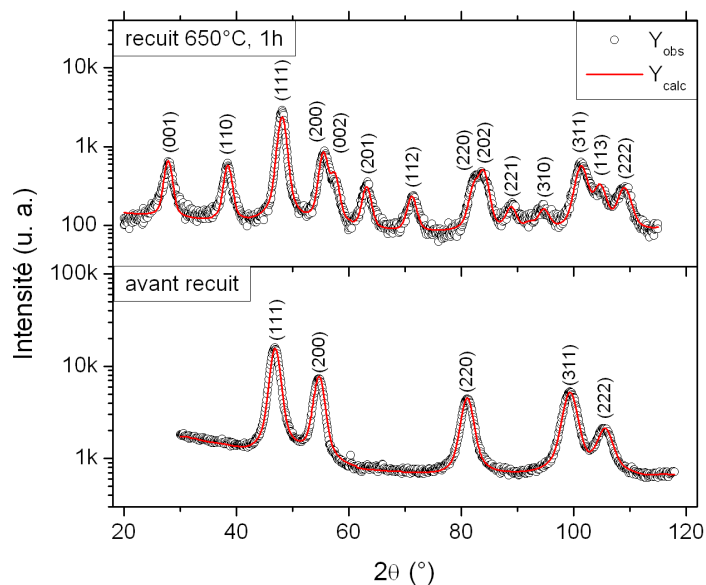


FIG. 6.7 – a) Image MET de nanoparticules de  $Fe_{55}Pt_{45}$ ; b) Image en haute résolution d'une particule de FePt orientée selon la direction  $[110]$ ; c) transformée de FOURIER de l'image haute résolution où les maxima d'intensité sont identifiés aux plans (111) et (002) de la structure cristalline cfc et d) distribution de taille de ces nanoparticules de FePt.

FIG. 6.8 – Diagrammes de diffraction avant et après un recuit sous vide à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 1h. On remarque l'apparition des pics de surstructure de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  à la suite du recuit. Le tableau ci-dessous présente les paramètres obtenus après un ajustement de RIETVELD sur ces diagrammes de diffraction à l'aide du logiciel Fullprof.



	Phase	Paramètre de maille (Å)	Taille cristallite (nm)	$R_p$ (%) <sup>a</sup>	$S^b$
avant recuit	cfc	$a = 3.8926(7)$	6.3(2) nm	5.68	0
recuit $650^{\circ}\text{C}$ , 1h	$L1_0$	$a = 3.8512(17)$ $c = 3.7313(23)$	7.7(5) nm	15.9	0.87(3)

<sup>a</sup> Facteur mesurant la qualité de l'ajustement :  $R_p = \sum_j |I_j(\text{obs}) - I_j(\text{calc})| / \sum_j |I_j(\text{obs})|$

<sup>b</sup> Paramètre d'ordre à longue distance

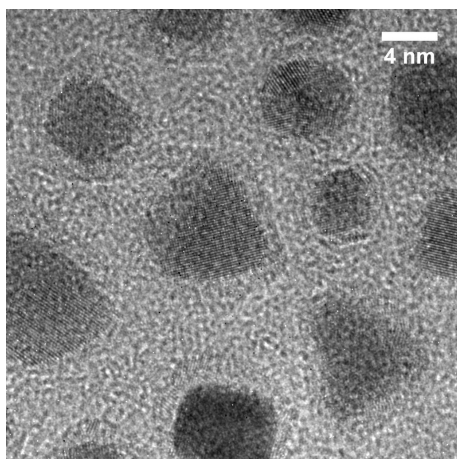


FIG. 6.9 – Image MET en haute résolution de nanoparticules de FePt où la coquille d'oxyde de fer de 1 à 2 nm d'épaisseur est bien visible. Cette coquille étant peu cristallisée, elle ne diffracte pas en diffraction de rayons X.

ce cas - s'expliquer par une structure riche en platine au cœur de la particule et une surface riche en fer. Cependant, le rapport surface/volume des particules de 7 nm est trop faible pour qu'une surface riche en fer puisse compenser la déplétion en fer du cœur, et seule la présence de plusieurs couches de fer en surface pourrait expliquer la différence observée. En examinant attentivement les images MET en haute résolution (fig. 6.9), nous remarquons effectivement une coquille moins dense, d'environ 1 à 2 nm d'épaisseur, autour des nanoparticules de FePt. Nous verrons plus loin que les résultats de la microscopie électronique filtrée en énergie montrent que cette coquille est constituée d'oxyde de fer.

Malgré cette composition hétérogène - cœur riche en platine et coquille d'oxyde de fer - les nanoparticules s'ordonnent chimiquement après un recuit sous vide à 650°C pendant 1 h. En effet, nous remarquons sur le diagramme de diffraction de rayons X des nanoparticules obtenues après un recuit (fig. 6.8) l'apparition des pics de surstructure de la phase  $L1_0$ . La maille cristalline est quadratique ( $c/a = 0.969$ ) avec un paramètre d'ordre relativement élevé ( $S = 0.87(3)$ ), en supposant une composition  $Fe_{50}Pt_{50}$ . Nous pouvons également remarquer que la taille moyenne des cristallites après recuit est assez proche de celle observée avant recuit, respectivement 7.7 nm et 6.3 nm, et qu'elle est également peu différente de la taille moyenne des nanoparticules non recuites déterminée en MET (6.9 nm). Ce résultat suggère qu'il y a peu de coalescence pour ces particules, sans doute grâce à la coquille d'oxyde de fer qui tient lieu de barrière de diffusion.

Nous pouvons conclure de ces résultats qu'une partie du fer présent dans la coquille de fer oxydée est disponible et diffuse - lors du recuit - vers le cœur riche en platine de la particule pour former la phase  $L1_0$  (la phase  $L1_0$  n'est obtenue que pour une composition proche de la stœchiométrique). Cependant, du fait de la morphologie particulière et des faibles dimensions de la coquille riche en fer, il est tout à fait envisageable que cette coquille ne soit pas un oxyde de fer au sens structural (magnétite ou maghémite) mais simplement du fer oxydé plus ou moins amorphe (cette coquille diffracte peu en microscopie électronique et pas du tout en diffraction de rayons X).

Les cartographies chimiques obtenues en EFTEM<sup>5</sup> des éléments Fe, O et Pt

<sup>5</sup> Le principe de la microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM) est

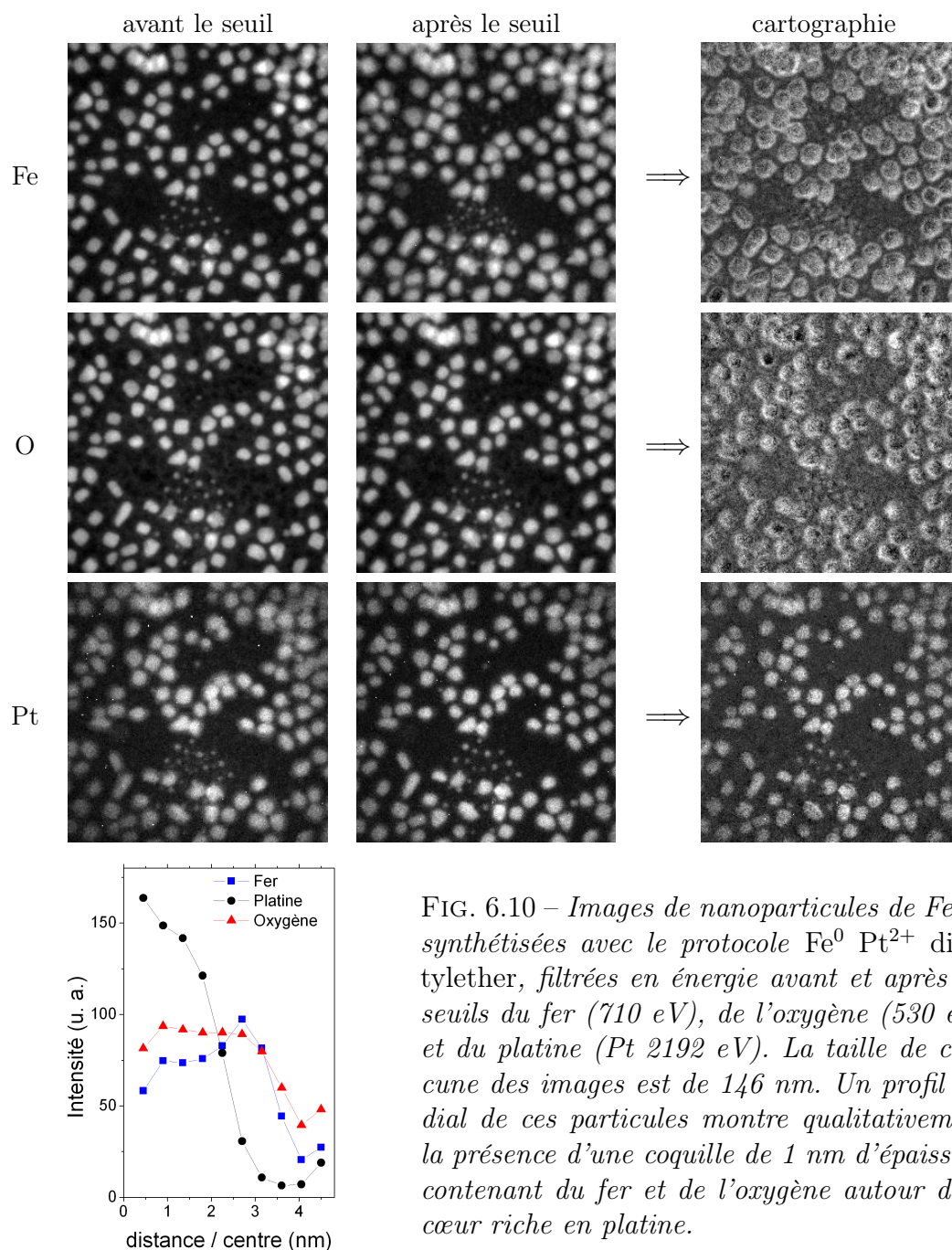


FIG. 6.10 – Images de nanoparticules de FePt, synthétisées avec le protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dico-tylether, filtrées en énergie avant et après les seuils du fer (710 eV), de l'oxygène (530 eV) et du platine (Pt 2192 eV). La taille de chacune des images est de 146 nm. Un profil radial de ces particules montre qualitativement la présence d'une coquille de 1 nm d'épaisseur contenant du fer et de l'oxygène autour d'un cœur riche en platine.

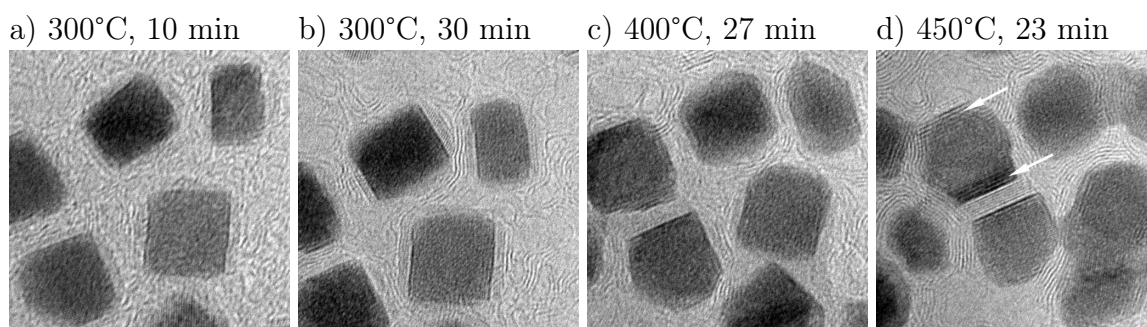


FIG. 6.11 – Série d'images MET pendant le recuit in-situ des nanoparticules de  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}@\text{Fe}_2\text{O}_3$  synthétisées à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether. Après 30 min de recuit à  $300^\circ\text{C}$ , la membrane de carbone commence à se détériorer mais aucun changement structural n'est observé pour les nanoparticules. Sous l'effet combiné du recuit à  $450^\circ\text{C}$  et de l'irradiation par les électrons, les particules coalescent (dans les zones non irradiées, il n'y a pas de coalescence). On observe cependant sur les bords de quelques particules des plans qui peuvent correspondre aux plans atomiques (001) de la phase  $\text{L1}_0$  (indiqués par des flèches blanches).

dans ces particules de FePt, nous ont permis de confirmer que la coquille présente autour des particules est constituée d'oxyde de fer. En effet, on peut remarquer sur la cartographie du fer que le diamètre des particules est systématiquement plus grand que celui des particules visibles sur la cartographie du platine (fig. 6.10). Le profil radial des nanoparticules montre qualitativement la présence d'une coquille d'environ 1 nm d'épaisseur contenant du fer et de l'oxygène autour d'un cœur riche en platine. De plus, la coquille contenant du fer est également visible sur la cartographie du fer, indiquant que le cœur contient relativement peu de fer. Cependant, il n'a pas été possible de faire une quantification du fer et du platine dans les particules.

Afin de mettre en évidence cette diffusion du fer de la surface vers le cœur de la particule, nous avons réalisé un recuit in-situ pendant l'observation au MET. Des paliers en température allant de la température ambiante jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  ont été réalisés et nous avons observé en temps réel les modifications cristallines et morphologiques d'un groupe de particules pendant ce recuit (fig. 6.11). Nous remarquons que la membrane de carbone commence à se détériorer après 30 min de recuit à  $300^\circ\text{C}$  (fig. 6.11b). Cependant, aucune modification structurale des particules n'est observée à cette température. Ce n'est qu'à partir d'une température de  $450^\circ\text{C}$  que nous observons sur les bords de certaines particules des plans qui peuvent correspondre aux plans atomiques (001) de la phase  $\text{L1}_0$  (fig. 6.11d). Quelques événements de coalescence sont également observés. Il est important de noter que la coalescence observée à cette température est due à l'effet combiné du recuit et de l'irradiation par les électrons. En effet, dans les zones non observées, donc non irradiées par les électrons, les particules présentent très peu de coalescence.

En augmentant la température à  $500^\circ\text{C}$ , on observe un début de mise en ordre chimique pour certaines particules de FePt (fig. 6.12). Or, la phase chimiquement



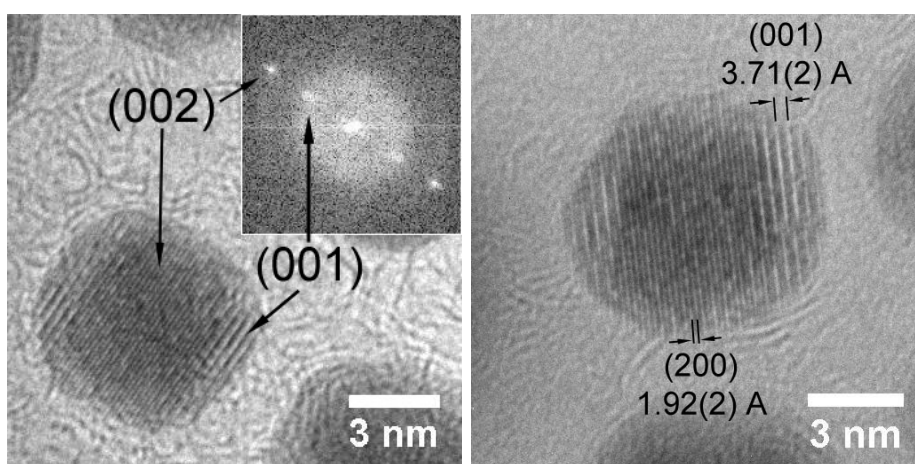


FIG. 6.12 – Images MET en haute résolution (prises à 500°C) de nanoparticules de FePt, synthétisées à partir du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, présentant un début de mise en ordre chimique lors d'un recuit in-situ à 500°C. La mise en ordre chimique est caractérisée par l'apparition de contraste présentant une modulation de période biatomique qui correspond à l'alternance de plans pur de Pt et de Fe (plans atomique (001)).

ordonnée  $\text{L1}_0$  n'est obtenue que pour une composition proche de la stœchiométrie, ce qui n'est pas le cas du cœur cristallisé ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ) des particules obtenues lors de cette synthèse. Il est donc clair que le fer de surface (situé dans la coquille de fer oxydé) est disponible pour diffuser vers le cœur de la particule, puis participe à la formation de la phase chimiquement ordonnée  $\text{L1}_0$ .

Cette mise en ordre n'est que partielle et les plans (001) de la phase chimiquement ordonnée  $\text{L1}_0$  n'apparaissent que sur les bords de la particule. Le fait que la mise en ordre commence à partir de la surface des particules est en accord avec une structure hétérogène - cœur riche en platine et surface riche en fer - car, lors de la diffusion du fer vers le cœur, c'est à proximité de la surface que la composition est la plus proche de la stœchiométrie et donc que la formation de la phase ordonnée est la plus favorable. Cependant, l'apparition de l'ordre chimique à la surface peut également être liée de manière plus intrinsèque à l'échelle nanométrique : les mécanismes de diffusion sont facilités par la proximité de la surface.

La mesure des distances entre les plans atomiques situés à la surface et au cœur des particules partiellement ordonnées montre que seule la surface est chimiquement ordonnée alors que le cœur, dont la composition est encore trop éloignée de la stœchiométrie, est toujours dans la phase chimiquement désordonnée. En effet, la distance entre les plans atomiques visibles sur les bords des particules partiellement ordonnées est de 3.71(2) Å, ce qui correspond aux plans (001) de la phase  $\text{L1}_0$ , alors que celle des plans situés au centre de ces mêmes particules est de 1.92(2) Å, valeur qui ne correspond non pas aux plans (002) de la phase ordonnée (qui est de 1.86 Å) mais aux plans (200) de la phase chimiquement désordonnée.

Nous avons tenté de poursuivre le recuit in-situ à plus haute température pour permettre la mise en ordre chimique sur l'ensemble de la particule, mais nous ne

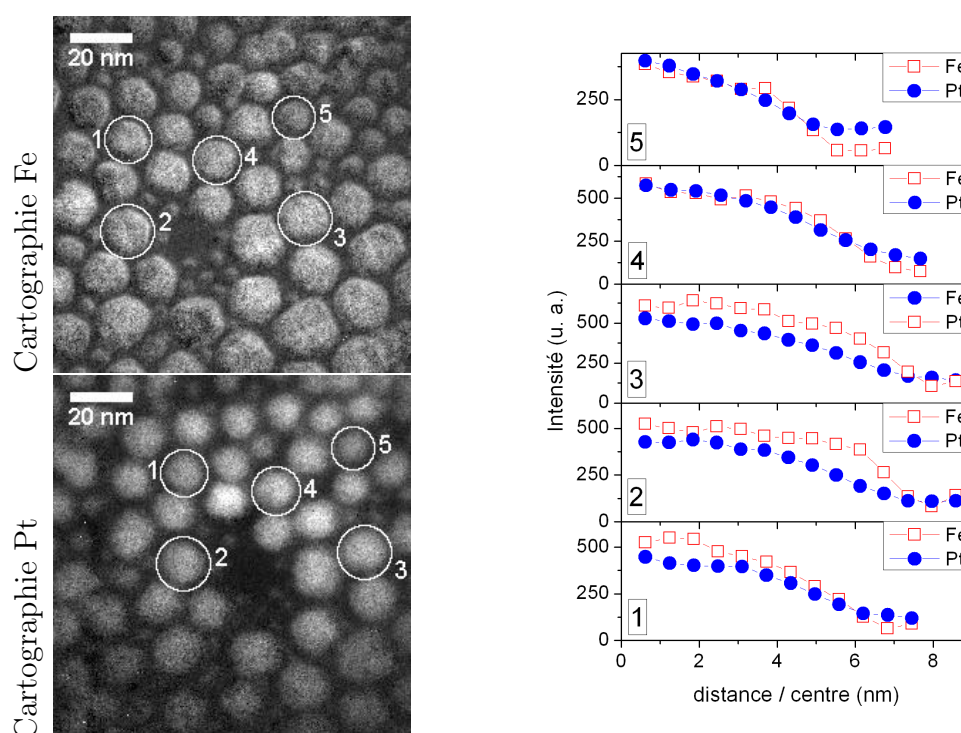


FIG. 6.13 – Cartographies des éléments Fe et Pt réalisées en EFTEM pour des particules de FePt de 14 nm de diamètre (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, pentadécane-nitrile). Le profil radial de quelques particules suggère une structure plus homogène (pas de cœur-coquille) que pour les particules étudiées précédemment (fig. 6.10).

sommes pas parvenu à réaliser des images MET en haute résolution à cette température du fait de la détérioration de la membrane de carbone. Il serait donc intéressant de reprendre cette étude afin de l'étendre jusqu'à 650-700°C.

### 6.2.2 Particules de FePt homogènes en composition

Le deuxième échantillon dont nous avons étudié les processus de mise en ordre chimique lors de recuits in-situ est celui présenté au chapitre 5.1. Ces particules de FePt, synthétisées à l'aide du protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether pentadécane-nitrile présentent une distribution bimodale centrée autour de 4.0 nm et 13.9 nm. Les plus petites sont constituées d'un seul cristallite, alors que les plus grosses sont polycristallines. Des recuits à 650°C permettent d'obtenir la phase  $\text{L1}_0$  pour ces deux populations de particules (voir §6.1).

Les cartographies chimiques des éléments Fe et Pt réalisées sur les particules de FePt de 14 nm suggèrent une structure plus homogène (fig. 6.13) que celle des particules étudiées précédemment. Le même résultat est obtenu pour les particules de 4 nm de diamètre, bien que dans ce cas là, les cartographies sont moins bien résolues et plus bruitées du fait de la petite taille des particules. Ces résultats montrent donc que l'utilisation du pentadécane-nitrile à la place de l'amine oléique permet d'obtenir des particules bien plus homogènes en composition.



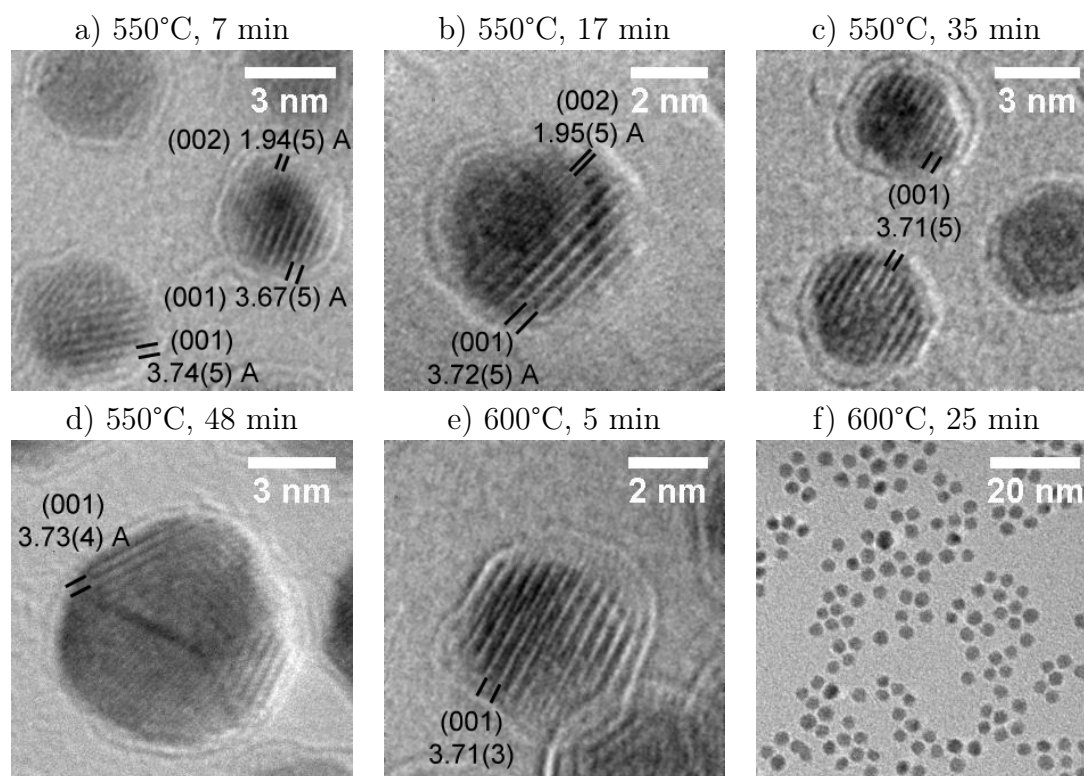


FIG. 6.14 – Évolution de l'ordre chimique dans des nanoparticules de FePt lors d'un recuit *in-situ* à 550°C (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, pentadécaneitrile). Nous remarquons que l'ordre chimique apparaît d'abord sur les bords des particules puis se propage à l'ensemble de la particule lorsque la durée du recuit, et/ou la température augmentent. Pour les plus grosses particules, la cinétique de mise en ordre chimique semble plus lente. Nous remarquons que même en augmentant la température à 600°C, la coalescence des particules est très limitée.

Pour observer les mécanismes de mise en ordre chimique, nous avons réalisé sur ces nanoparticules un recuit *in-situ* de 50 min à 550°C (fig. 6.14). Nous remarquons que la mise en ordre chimique débute à partir de la surface des nanoparticules (fig. 6.14a, b), pour ensuite se propager à l'ensemble de la particule (fig. 6.14c). Ce résultat a déjà été obtenu au §6.2.1, pour des particules présentant une morphologie de type cœur (riche en Pt) - coquille (riche en Fe). Il semble donc être lié à la faible taille de l'objet étudié, et non à sa structure interne. Il faut cependant augmenter la température à 600°C pour commencer à voir des nanoparticules complètement ordonnées telles que celle montrée à la figure 6.14e où les plans (001) de la phase chimiquement ordonnée sont visibles sur l'ensemble de la particule. Nous remarquons d'ailleurs un plan d'anti-phase dans cette particule, ce qui indique que les défauts structuraux étendus peuvent apparaître et subsister dans de très petites particules, même lors de recuit à haute température. Comme il y a peu de particules sur la membrane de carbone, la coalescence est très limitée, même après un recuit à 600°C pendant 25 min (fig. 6.14f).

Pour les grosses particules, la cinétique de mise en ordre semble plus lente puisque

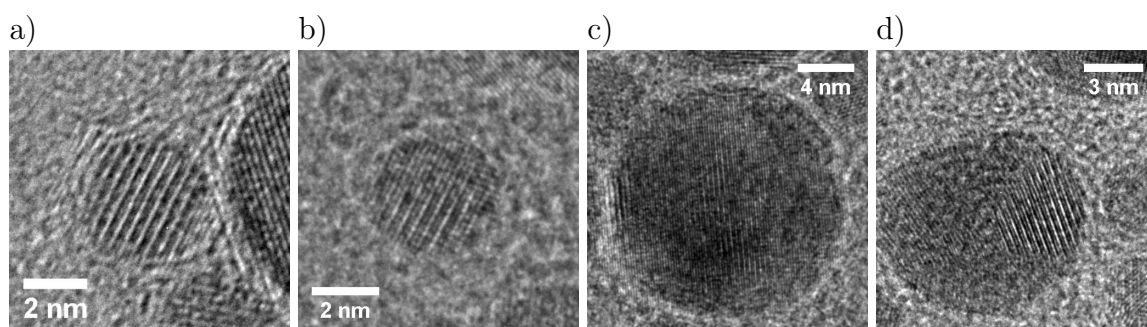


FIG. 6.15 – Images MET en haute résolution (prises à température ambiante) de nanoparticules de FePt (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, pentadécanenitrile) où les plans (001) de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  sont visibles, après un recuit à  $650^\circ\text{C}$  de 20 min. Nous remarquons que si l'ordre chimique est amélioré après un recuit à haute température, certaines particules n'apparaissent toujours pas totalement ordonnées. La polycristallinité et l'épaisseur relativement importante des grosses nanoparticules de 14 nm pourraient expliquer que les plans (001) ne soient jamais visibles sur l'ensemble de ces particules.

après un recuit de 48 min à  $550^\circ\text{C}$ , les plans (001) de la phase ordonnée  $L1_0$  sont visibles seulement sur les bords (fig. 6.14d). Cependant, les particules étant relativement grandes (14 nm), des effets d'absorption et de diffusion inélastique liés à la forte épaisseur traversée par les électrons ne permettraient pas l'observation des plans (001) sur l'ensemble de la particule. Ceci peut également venir du fait que les différents cristallites constituant ces grosses particules n'ont pas la même orientation. Il est donc tout à fait possible que ces particules soient entièrement ordonnées.

Nous avons poursuivi le recuit en augmentant la température à  $650^\circ\text{C}$ , mais l'instabilité de la membrane de carbone à cette température ne nous a pas permis de réaliser des images en haute résolution. Des images ont toutefois pu être réalisées à la suite de ce recuit (20 min à  $650^\circ\text{C}$ ), l'échantillon étant revenu à température ambiante. Quelques-unes de ces images de nanoparticules - chimiquement ordonnées - sont présentées dans la figure 6.15. Le recuit à  $650^\circ\text{C}$  a amélioré l'ordre chimique puisque environ 25% des particules où les plans (001) de la phase  $L1_0$  sont visibles présentent un ordre chimique sur l'ensemble de leur volume (fig. 6.15a). Toutefois, il subsiste encore de nombreuses particules où seule une partie du volume apparaît ordonné (fig. 6.15b). Cela est d'autant plus vrai pour les grosses particules, où les plans (001) ne sont jamais visibles sur l'ensemble de la particule (fig. 6.15c, d). Les raisons évoquées précédemment (polycristallinité, forte épaisseur) pourraient expliquer cette observation.

Comme les contrastes observés en MET en haute résolution résultent de l'interférence des différents faisceaux diffractés par l'échantillon et de la fonction de transfert du microscope (et donc du réglage de la focalisation), les images sont souvent difficile à interpréter et la comparaison avec des simulations est parfois nécessaire pour remonter à la structure cristalline de l'échantillon. De plus, il faut en toute rigueur réaliser une série d'images de la même zone de l'échantillon pour différentes valeurs de la focalisation (technique couramment appelée série focale) afin de déterminer

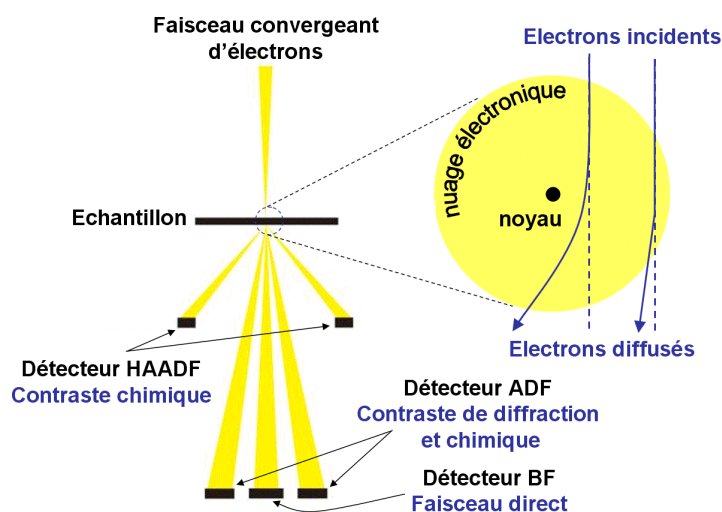


FIG. 6.16 – Les différents détecteurs en STEM : le champ clair (BF) récupère les électrons transmis ayant peu interagi avec la matière ; le champ sombre annulaire (ADF) récupère les électrons diffractés par la matière cristalline et ceux diffusés inélastiquement ; le champ sombre annulaire grand angle (HAADF) ne récupère que les électrons diffusés inélastiquement et permet d'obtenir un contraste chimique lié au numéro atomique (contraste  $\approx Z^2$ ).

sans ambiguïté la structure de l'échantillon.

Une alternative pour observer l'ordre chimique dans les nanoparticules consiste à utiliser une autre technique où l'interprétation des résultats est directe : le STEM (microscopie électronique en transmission à balayage) en mode HAADF (champ sombre annulaire à grand angle). Le principe du STEM HAADF repose sur la diffusion inélastique des électrons par les noyaux constituant l'échantillon. Les électrons qui ont interagi avec le noyau par l'intermédiaire de la force de COULOMB sont fortement déviés (diffusion de RUTHERFORD) et un détecteur annulaire permet de les récupérer (fig. 6.16). Le nombre d'électrons diffusé aux grands angles est d'autant plus important que le numéro atomique<sup>6</sup>  $Z$  de l'élément chimique est élevé, et on peut montrer que le contraste d'une image STEM-HAADF est proportionnel à  $Z^2$ . Le contraste ainsi mesuré en chaque point de l'échantillon - lorsque sa surface est balayée par faisceau d'électrons convergeant de quelques Angstroms - permet de réaliser des images avec un contraste chimique (contraste en  $Z$ ) et une résolution atomique.

Dans le cas du FePt dans la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ , la structure cristalline correspond, dans la direction de l'axe cristallographique  $c$ , à une succession de plan pur de fer et de platine qui ont des numéros atomiques très différents ( $Z_{\text{Pt}} = 78$  et  $Z_{\text{Fe}} = 26$ ). L'observation de ces plans atomiques (001) sera donc aisée en STEM-HAADF pour les particules correctement orientée avec le faisceau d'électrons (axe  $c$  perpendiculaire au faisceau). Ainsi, contrairement aux images MET en

<sup>6</sup> Le numéro atomique  $Z$  d'un élément chimique correspond au nombre de protons qui constitue, avec les neutrons, son noyau. Il correspond également au nombre d'électrons de cet élément.

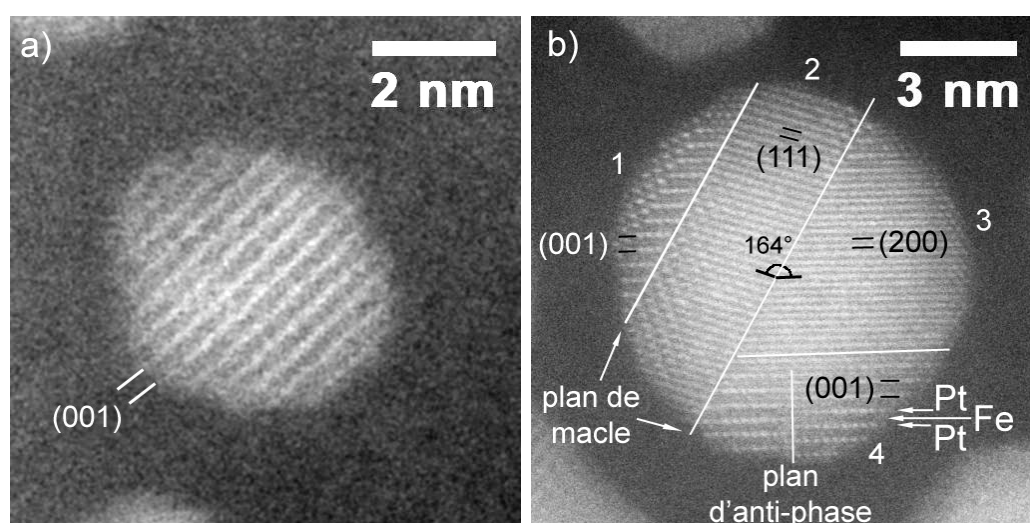


FIG. 6.17 – Images STEM en mode HAADF de nanoparticules de FePt (protocole  $\text{Fe}^0 \text{Pt}^{2+}$  dioctylether, pentadécanenitrile) après un recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 20 min. L'ordre chimique est visible sur l'ensemble de la particule de l'image a), mais seulement sur une partie pour la particule de l'image b), qui est orientée suivant l'axe  $[110]$ , où un plan d'anti-phase et des macles sont également visibles.

haute résolution qui ne permettaient pas de conclure, pour les grosses nanoparticules de FePt, si l'ensemble ou seulement une partie de la particule est chimiquement ordonnée après un recuit à  $650^\circ\text{C}$ , les images STEM-HAADF pourraient apporter plus aisément une réponse directe (sous réserve d'une orientation favorable de la particule par rapport au faisceau). Les observations STEM-HAADF ont été réalisées par Pascale BAYLE-GUILLEMAUD sur un microscope électronique en transmission FEI Titan.

Le faisceau d'électron étant concentré sur une taille de quelques Angstroms, la densité de courant est particulièrement élevée. Aussi, des problèmes de contamination, liés à la présence de matière organique à la surface des particules, apparaissent et rendent difficiles l'obtention d'images avec une résolution atomique. Concernant les nanoparticules de 4 nm, les images STEM-HAADF montrent et des particules totalement ordonnées (fig. 6.17a) et d'autres partiellement ordonnées, ce qui confirme les observations MET en haute résolution. Pour les particules de 14 nm, nous n'avons pas observé de particules ordonnées sur l'ensemble de leur volume. Ces particules étant polycristallines, les différentes orientations des cristallites constituant les particules ne permettent pas l'observation de l'ordre chimique sur l'ensemble de la particule. Cependant, dans le cas d'un cristallite bien orienté par rapport au faisceau d'électrons (de façon à pouvoir observer l'alternance de plans pur de Fe et Pt), le STEM-HAADF devrait permettre de déterminer sans ambiguïté si l'ensemble du cristallite est chimiquement ordonné ou seulement une partie. Ainsi, nous avons pu observer en STEM-HAADF de nombreuses particules polycristallines de FePt présentant sur un même cristallite (6.17b) la coexistence d'une zone désordonnée (zone 3) et ordonnée (zone 4). Dans cette dernière zone, nous observons également une paroi d'anti-phase où les plans purs de platine sont décalés d'une valeur égale

à la moitié du paramètre de maille  $c$ . Cette particule, qui est orientée suivant l'axe  $[110]$ , présente la particularité de posséder plusieurs défauts étendus de type macle. Ainsi, deux zones ordonnées (zone 1 et 4) sont séparées par une zone non ordonnée et orientée différemment (zone 2). L'angle entre les plans  $(001)$  des zones ordonnées et les plans  $(111)$  de la zone non ordonnée est d'environ  $164^\circ$ . Comme la particule est en axe de zone  $[110]$ , l'angle entre les plans  $(200)$  et  $(111)$  est de  $55^\circ$ , ce qui implique que la désorientation des plans  $(200)$  au niveau du plan de macle est d'environ  $109^\circ$  (soit un angle de  $71^\circ$  entre les normales à ces plans).

### 6.2.3 Conclusion

L'étude, effectuée par en microscopie électronique en transmission lors de recuits in-situ, montre que la mise en ordre chimique débute par la formation d'un germe complètement ordonné à la surface de la particule. Ce germe croît ensuite dans tout le volume de la particule lorsque la température de recuit augmente (ou sans doute pour des recuits plus longs que ceux réalisés ici). L'apparition de la phase chimiquement ordonnée requiert la rupture puis la création d'un grand nombre de liaisons chimiques. Le fait que les atomes proches de la surface soient plus mobiles peut expliquer pourquoi la mise en ordre chimique débute à la surface des particules. L'autre explication proposée est liée à la structure des nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique : un cœur riche en platine et une surface riche en fer. En effet, lorsque la diffusion du fer de surface vers le cœur cristallin (déficient en fer) débute, la stœchiométrie est probablement et naturellement d'abord obtenue à la surface de ces particules. Ainsi, la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  peut y apparaître plus rapidement. À l'opposé, le temps requis - ou la température nécessaire - pour ordonner chimiquement le cœur riche en platine dans la phase  $L1_0$ , est plus important car la diffusion du fer de surface vers le cœur est un préalable à la mise en ordre chimique.

D'autres observations en MET lors de recuit in-situ sont prévues afin de mieux comprendre les mécanismes de mise en ordre chimique dans les nanoparticules de FePt. L'accent sera mis sur l'étude de la cinétique de mise en ordre chimique en fonction de la taille des particules afin de vérifier l'existence d'une taille critique en dessous de laquelle la phase  $L1_0$  n'est plus stable. Cette étude permettra peut-être de vérifier ou d'invalider l'hypothèse, émise par CHEPULSKII *et al.* à partir de simulations Monte Carlo, selon laquelle l'absence d'un ordre chimique relativement élevé, observée expérimentalement lors de recuits à  $600^\circ\text{C}$  de particules de FePt de faibles tailles (3.5 nm), est essentiellement un problème de cinétique plutôt que d'équilibre thermodynamique [150].

## 6.3 Mise en ordre assistée par irradiation par des ions légers

Nous venons de voir que des recuits sous vide à haute température permettent aux particules de FePt de passer de la phase cfc chimiquement désordonnée à la

phase  $L1_0$  chimiquement ordonnée. Cependant, les fortes températures requises pour ordonner chimiquement les particules ( $650^\circ\text{C}$ ) provoquent leur coalescence, et tous les avantages de la synthèse chimique - monodispersité et auto-organisation spontanée des particules - sont perdus après le recuit. De nombreuses voies alternatives ont été explorées afin d'obtenir des nanoparticules de FePt chimiquement ordonnées sans coalescence : synthèse dans des solvants à haut point d'ébullition, ajout de métaux nobles, encapsulation dans une matrice, et irradiation par des ions légers. Pour plus d'information sur ces différentes techniques, le lecteur pourra se reporter au paragraphe §2.4.3.

Nous nous sommes intéressés à l'irradiation par des ions légers car cette technique a donné des résultats très prometteurs sur des couches minces de FePt élaborées couche par couche (ordre directionnel à courte distance). Lors d'études conduites au sein du laboratoire (et en partenariat avec le CSNSM) antérieurement à mon travail de thèse, BERNAS *et al.* ont montré que l'irradiation de ces couches minces de FePt par des ions  $\text{He}^+$  de faibles énergies (30 à 130 keV) à une température modérée ( $300^\circ\text{C}$ ) permet d'en améliorer l'ordre chimique [100]. Ils ont également montré, à l'aide de simulations de type Monte Carlo (KLMC), qu'il se forme après irradiation - pour une couche mince de FePt ne présentant pas d'ordre chimique à courte distance initial - des zones ordonnées selon les trois variants (les zones ordonnées peuvent se développer dans trois directions perpendiculaires). La présence des trois variants diminue fortement l'anisotropie globale de la couche. La situation est à priori différente pour des particules de FePt nanométriques. En effet, il est très vraisemblable que la taille limitée des nanoparticules ne permet pas la nucléation et la croissance de plusieurs variants. On s'attend donc à un seul variant par particule, mais sans cohérence d'une particule à l'autre, à moins d'appliquer un champ magnétique qui brise la symétrie. Les températures utilisées ( $300^\circ\text{C}$ ) pour augmenter la mobilité des lacunes créées par l'irradiation étant trop faibles pour observer la coalescence des particules, cette technique permettrait d'obtenir des nanoparticules de FePt chimiquement ordonnées sans détériorer leur dispersion en taille ni leur organisation sur le substrat.

Les difficultés rencontrées sur les outils d'irradiation ont retardé le début des expériences d'irradiation sur les nanoparticules de FePt. Nous n'avons donc pas pu explorer l'ensemble des paramètres pertinents (dose et température d'irradiation, intensité du faisceau d'ions, ...). Cependant, nous avons tenu à présenter dans ce manuscrit les premiers résultats qui sont encourageants.

### 6.3.1 Processus physique mis en jeu lors de l'irradiation

L'irradiation par des ions hélium  $\text{He}^+$  d'une énergie de 30 keV présente de nombreux avantages pour conduire à la mise en ordre chimique. Tout d'abord, l'énergie des ions est suffisamment élevée pour que les ions traversent l'échantillon sur une centaine de nanomètres d'épaisseur<sup>7</sup> : il n'y a donc pas d'implantation d'hélium dans les particules. Ensuite, l'énergie transférée aux atomes de l'échantillon lors de la collision avec les ions  $\text{He}^+$  est très faible. De ce fait, il n'y a pas de cascade de

<sup>7</sup> Un calcul TRIM montre que les ions  $\text{He}^+$  pénètrent jusqu'à 93 nm dans le FePt

collisions et le déplacement d'un atome ayant subi une collision est limité à 1, voire 2 distances interatomiques. Ce mécanisme conduit à la création de paires atome interstitiel-lacune (paires de FRENKEL) qui peuvent soit se recombiner, soit demeurer stables. Enfin, la faible interaction entre les ions  $\text{He}^+$  et l'échantillon (le nombre d'atomes déplacés est d'environ  $5 \times 10^{-2}$  atomes/ion/nm) n'altère pas - aux flux utilisés - la structure cristallographique du matériau (amorphisation par exemple).

Une grande majorité des paires de FRENKEL créées par l'irradiation se recombinent rapidement, mais une partie reste stable (environ 10%) et provoque une sur-saturation de lacunes dans le matériau. Des calculs TRIM montrent que très peu de lacunes sont créées pendant l'irradiation environ 0.14 lacunes/ions/nm. Le déplacement de ces lacunes implique un grand nombre d'échanges entre les atomes du matériau et peut conduire à modifier radicalement la structure cristalline. C'est donc la diffusion lacunaire qui seule participe à la mise en ordre chimique. Afin d'augmenter la mobilité des lacunes créées par l'irradiation, il est nécessaire de chauffer l'échantillon à une température modérée, typiquement de l'ordre de 300°C. Les mouvements des lacunes dans les alliages ordonnés, tels que le  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ , ne sont pas aléatoires mais orientés par les énergies des différentes liaisons (Fe-Fe, Fe-Pt et Pt-Pt) créées et rompues à chaque déplacement de la lacune, ce qui conduit à la formation de la phase thermodynamiquement stable  $\text{L1}_0$ . Ainsi, le chemin suivi par une lacune tend à la mise en ordre chimique du matériau, processus qui diminue l'énergie du système.

### 6.3.2 Développement de méthodes pour le dépôt des nanoparticules en films minces

Pour des énergies de 30 keV, les ions hélium ont une profondeur de pénétration supérieure à 100 nm. Afin d'irradier de façon homogène toute l'épaisseur de l'échantillon, et d'éviter l'implantation d'ions hélium dans les particules, il est nécessaire que l'épaisseur du dépôt de nanoparticules de FePt soit inférieure à 100 nm. Il faut également que cette épaisseur soit suffisante pour que la quantité de matière déposée permette des mesures de diffraction de rayons X et magnétique (SQUID) confortables afin de vérifier l'obtention de la phase  $\text{L1}_0$  après irradiation.

Il existe plusieurs techniques de dépôts permettant d'obtenir des films homogènes en épaisseur. Par exemple, la technique de « dip-coating » a été utilisée pour fabriquer une monocouche de particules de FePt sur un substrat de silicium thermiquement oxydé. SHUKLA *et al.* ont exploré l'effet de la concentration des surfactants de la solution de particules de FePt sur la qualité du film déposé par « dip-coating », et ont montré qu'un film uniforme d'une monocouche de particules auto-organisées sur une centaine de nanomètres est obtenu seulement pour une concentration volumique en surfactants comprise entre  $2 \times 10^{-3}$  (v/v) et  $4 \times 10^{-3}$  (v/v) [151]. Si cette technique de dépôt permet d'obtenir un film uniforme où l'environnement de chaque particule est contrôlé (réseau hexagonal), l'épaisseur du dépôt ainsi obtenu n'est pas suffisante pour effectuer des mesures de diffraction dans les conditions de laboratoire ou de magnétométrie.

Une autre méthode de dépôt consiste à déposer les particules couche par couche

sur un substrat fonctionnalisé par un polymère [152]. Cette technique repose sur l'échange des ligands, l'acide et l'amine oléique, présents à la surface des particules de FePt par un polymère tel que le poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ou le poly(éthylèneimine) (PEI). La procédure de dépôt est alors la suivante : un substrat fonctionnalisé avec le PEI est immergé dans une solution de particules de FePt, également recouvertes de PEI, puis rincé dans l'éthanol et enfin séché. La répétition de ces deux étapes conduit à la formation de  $n$  monocouches de particules espacées par une couche de polymère. Nous n'avons cependant pas utilisé cette technique de dépôt car l'étape cruciale de l'échange de ligands est assez délicate à mettre en place. De plus, la présence d'une quantité importante de polymère dans l'échantillon pourrait gêner la mise en ordre chimique des particules pendant l'irradiation du fait de l'éventuel incorporation de carbone dans les particules.

Finalement, la technique de dépôt que nous avons retenu est le « spin-coating » car elle est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir un film uniforme de particules sur une grande surface. KODAMA *et al.* ont montré que cette technique permet d'obtenir un film de nanoparticules de FePt uniforme dont l'épaisseur varie linéairement avec la concentration en particules de la solution déposée sur le substrat [153]. Par exemple, une concentration de nanoparticules dans l'hexane de 20 g/l permet d'obtenir un film de 60 nm d'épaisseur.

### Influence de la concentration de la solution de particules

Les premiers dépôts ont été réalisés sur un « spin coater » SET TP 6000 muni d'une hotte à flux laminaire. Les particules sont dispersées dans du toluène à différentes concentrations et 100  $\mu$ l de cette solution sont déposés sur un substrat de silicium oxydé thermiquement qui n'a subi aucun traitement de surface. Pour cette première série de dépôts, nous avons utilisé les paramètres suivant pour le « spin-coater » : vitesse de 5000 tr/min pendant 30 secondes avec une accélération de 1000 tr/min/s. Nous avons voulu étudier l'influence de la concentration en particules de la solution sur l'épaisseur du dépôt. Mais, comme on peut le voir sur la figure 6.18, les dépôts ne sont pas du tout uniformes. On remarque que le taux de couverture augmente avec la concentration en particules. En effet, avec une concentration de 1 g/l, les particules se regroupent sous forme d'amas de 1 à 2  $\mu$ m de diamètre et de 1 à 2 couches de particules d'épaisseur. La densité de ces amas augmente lorsque la concentration passe à 5 g/l mais aucune modification significative n'apparaît dans l'épaisseur et la taille des amas. À partir d'une concentration de 10 g/l, la taille latérale des amas augmente pour recouvrir presque l'ensemble du substrat. On remarque cependant que le dépôt n'est pas uniforme car l'épaisseur varie d'une à deux, voire plus, monocouches de particules de FePt.

### Recherche des conditions optimales pour le dépôt de nanoparticules en film mince uniforme

Les principales raisons envisageables pour expliquer l'inhomogénéité des dépôts sont :



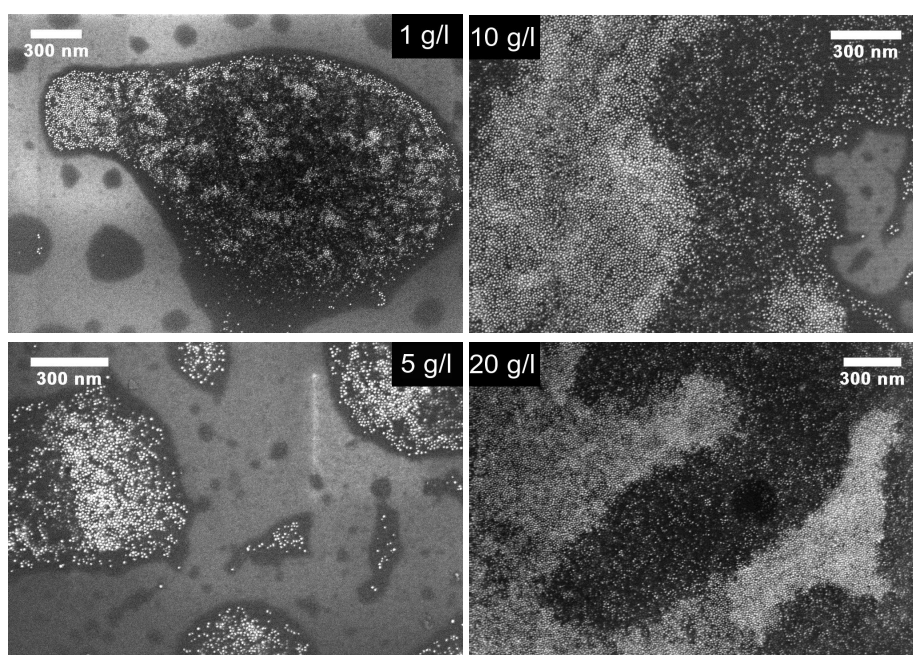


FIG. 6.18 – Image haute résolution de microscopie électronique à balayage (HR-MEB) de dépôt de nanoparticules de FePt par « spin-coating » en fonction de la concentration en particules de la solution : 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l et 20 g/l. Les conditions de dépôt sont : 5000 tr/min, 30 secondes, 1000 tr/min/s.

- une mauvaise mouillabilité du solvant sur le substrat qui peut entraîner la formation d’amas de particules au lieu d’un film continu ;
- une évaporation mal contrôlée du solvant. En effet, si le solvant s’évapore au cours du dépôt par « spin-coating », les propriétés physiques de la solution (viscosité, densité) sont modifiées pendant le dépôt et on risque d’obtenir un film inhomogène (effets de bord, gradient d’épaisseur ...).

Dans notre cas, les inhomogénéités obtenues dans les dépôts sont en partie dues à une évaporation mal contrôlée du solvant car le solvant utilisé -le toluène- est très volatil. De plus, KODAMA *et al.* soulignent que le contrôle de la vitesse d’évaporation de la solution est primordial pour obtenir des films uniformes de nanoparticules [153].

Pour minimiser l’évaporation du solvant pendant le dépôt, nous avons donc utilisé un « spin-coater » équipé d’un couvercle, appelé « gyrset » (fig. 6.19). L’utilisation de ce couvercle, placé au-dessus du substrat, permet de limiter fortement l’évaporation du solvant car on travaille alors à pression de vapeur saturante durant cette étape de dépôt. Les dépôts ont été réalisés par Virginie MONNIER sur un « spin-coater » (Suss RC8 Spin-Coater) de l’Institut Néel (Grenoble). Une étude préliminaire a montré que les valeurs optimales des paramètres du dépôt sont 4000 tr/min, 3000 tr/min/s et 3 secondes. Les travaux de KODAMA *et al.* ayant montré que l’épaisseur du film augmente linéairement avec la concentration en particules de la solution, nous avons choisi d’utiliser une forte concentration en particules (35 g/l) afin de pouvoir obtenir des films de l’ordre de 100 nm d’épaisseur. Pour déterminer l’épaisseur du film de nanoparticules, nous avons réalisé, avec une lame de scalpel, une tranchée d’environ 10  $\mu\text{m}$  de largeur dans le dépôt. L’épaisseur du film a été ob-

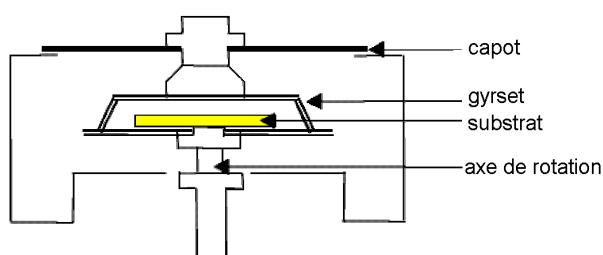


FIG. 6.19 – Schéma du « spin-coater » équipé d'un gyrset.

tenue en mesurant le profil de la tranchée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) (figure 6.20). La faible rugosité ( $RMS \approx 0.4$  nm) et la planéité du fond de la tranchée, nous laisse penser que la lame de scalpel a bien atteint la surface du silicium sans la rayer. Cela a également été confirmé en microscopie électronique à balayage, où seules quelques particules isolées sont visibles dans la tranchée. Enfin, la rugosité du film a été déterminée à partir d'images AFM de la surface du film.

Nous avons exploré l'influence de la nature du solvant, du traitement de surface du substrat et de la présence du gyrset sur l'homogénéité et l'épaisseur des films de nanoparticules élaborés par « spin-coating ». Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 6.4.

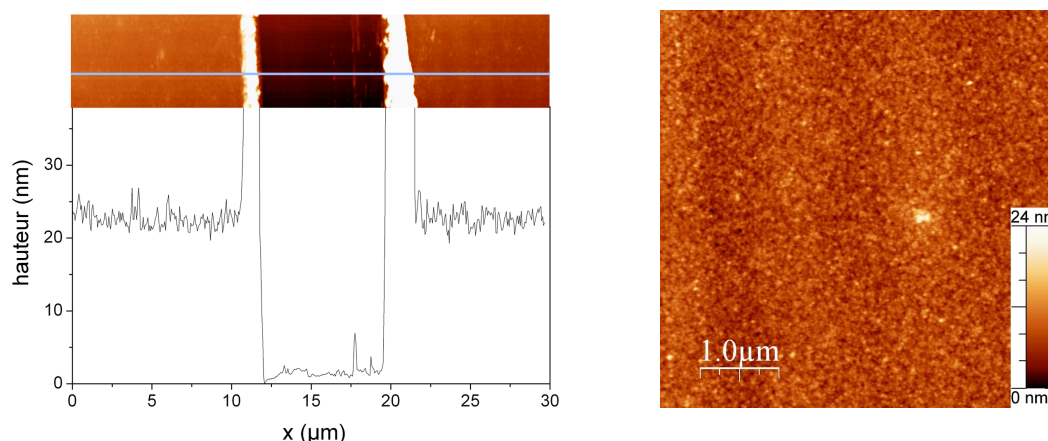


FIG. 6.20 – Image AFM de la tranchée réalisée sur un film de nanoparticules et le profil correspondant pour un dépôt de 21 nm d'épaisseur. Une image AFM du dépôt permet de déterminer sa rugosité (1.9 nm).

Nous avons utilisé dans un premier temps des substrats de silicium avec oxyde thermique, mais le dépôt obtenu n'est pas homogène (dépôt n°1). La présence de la couche d'oxyde thermique à la surface du silicium le rend faiblement hydrophobe, ce qui empêche au toluène, un solvant apolaire, de mouiller correctement la surface du substrat. Après un traitement au HF, destiné à rendre la surface du silicium plus hydrophobe, nous obtenons dans les mêmes conditions un dépôt uniforme avec une épaisseur de 23 nm et une faible rugosité de 1.7 nm (dépôt n°2). La nécessité d'utiliser le gyrset a été vérifiée, puisque sans gyrset le dépôt n'est pas homogène et cela même avec un traitement de la surface au HF (dépôt n°3). Cela montre l'importance de contrôler l'évaporation du solvant pendant le dépôt par « spin-coating ». Nous avons remarqué que l'utilisation de substrat de Si avec oxyde natif donne les mêmes

TAB. 6.4 – Résultats obtenus pour les films minces de nanoparticules de FePt déposés par « spin-coating » pour différents paramètres de dépôt. La concentration en particules de la solution est fixée à 35 g/l, et les conditions de dépôts sont 4000 tr/min, 3000 tr/min/s et 3 secondes.

	Solvant	traitement de surface	gyrset	homogénéité du dépôt	Épaisseur (nm)	rugosité RMS (nm)
1	toluène	aucun <sup>a</sup>	oui	inhomogène	-	-
2	toluène	HF	oui	homogène	23	1.7
3	toluène	HF	non	inhomogène	-	-
4	toluène	aucun <sup>b</sup>	oui	homogène	24	1.3
5	heptane	aucun <sup>b</sup>	oui	homogène	96	9.1

<sup>a</sup>Silicium avec oxyde thermique.

<sup>b</sup>Silicium avec oxyde natif.

résultats que les substrats de silicium (avec oxyde thermique) traité au HF, tant au niveau de l'homogénéité que de l'épaisseur du film (dépôt n°4). Cependant, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des films d'épaisseur supérieure à 30 nm avec le toluène comme solvant. L'épaisseur de dépôt augmentant avec la viscosité du solvant, nous avons essayé d'autres solvants plus visqueux et moins volatils que le toluène. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'heptane qui permet de réaliser des films uniformes d'environ 100 nm d'épaisseur (dépôt n°5). Il peut être noté que l'obtention de films minces de bonne qualité requiert l'élimination d'un maximum de poussières, d'une part, sur le substrat (dégraissage dans l'acétone au ultrasons et séchage à l'azote) et d'autre part, dans la solution de nanoparticules (filtration de la solution avec des filtres à membranes PTFE à 0.2  $\mu\text{m}$ ).

Les conditions de dépôt utilisées pour élaborer les couches minces qui seront irradiées correspondent au dépôt n°5 du tableau 6.4 avec une concentration en particules de 35 g/l dans l'heptane, une vitesse de rotation de 4000 tr/min pendant 3 secondes avec une accélération de 3000 tr/min/s.

### 6.3.3 Résultats et disussion

L'irradiation des nanoparticules par des ions  $\text{He}^+$  de 30 keV a été réalisée au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay par Olivier Plantevin et Hervé Cruguel dans le cadre du projet ANR (P-NANO) CAMAIEU. Ce projet vise à étudier la possibilité de contrôler la structure et l'anisotropie magnétique des nanoparticules par irradiation avec des ions légers. Récemment, WIEDWALD *et al.* ont montré que l'irradiation de nanoparticules de FePt par des ions  $\text{He}^+$  (350 keV,  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) à température ambiante permet de diminuer d'environ 100°C la température de transition vers l'alliage ordonnée lors de recuits postérieurs au processus d'irradiation [104]. Ce résultat encourageant nous laisse penser que l'irradiation des particules à des températures modérées (350°C) permettra d'obtenir la phase L1<sub>0</sub> directement.

TAB. 6.5 – Paramètres d'irradiation des films minces de nanoparticules de FePt.

	Énergie He <sup>+</sup> (keV)	Température irradiation (°C)	Fluence (ions/cm <sup>2</sup> )
A	30	300	0
B	30	300	$2 \times 10^{15}$
C	30	300	$2 \times 10^{16}$

Nous présenterons dans la suite les premiers résultats obtenus sur l'irradiation des nanoparticules de FePt synthétisées à partir du protocole présenté au paragraphe §5.1 (*Fe<sup>0</sup> Pt<sup>2+</sup> dioctylether, pentadécanenitrile*) et déposées sur un substrat de silicium par « spin-coating » (voir §6.3.2).

Pour des raisons liées à des problèmes techniques de l'instrumentation du CSNSM et de la relative difficulté à obtenir des dépôts de particules d'épaisseur contrôlée, peu d'expériences d'irradiation sur des films minces ont pu être réalisées pendant ma thèse. Dans la série d'irradiation suivante, nous avons fixé la température, à laquelle l'irradiation a eu lieu, à 300°C et plusieurs valeurs de la fluence<sup>8</sup> ( $2 \times 10^{15}$  et  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) ont été testées. Pour déterminer l'influence de l'irradiation, nous avons réalisé un échantillon témoin qui a subi le même traitement thermique mais sans être irradié. L'ensemble des paramètres de l'irradiation est résumé dans le tableau 6.5.

D'un point de vue pratique, tous les échantillons sont placés dans le bâti d'irradiation, et l'échantillon témoin (échantillon A) est masqué. La température des échantillons est ensuite augmentée jusqu'à la valeur souhaitée. Pour obtenir les différentes fluences, nous avons procédé de la manière suivante : l'échantillon B est masqué de façon à ce que seul l'échantillon C soit irradié. Lorsque la fluence a atteint  $1.8 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, le cache qui masqué l'échantillon B est retiré et l'irradiation se poursuit pour les échantillons B et C jusqu'à atteindre une fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cette procédure permet d'obtenir respectivement des fluences de  $2 \times 10^{15}$  et  $2 \times 10^{16}$  pour les échantillons B et C. Pour la valeur utilisée de la densité de courant du faisceau d'ions He<sup>+</sup> ( $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), la durée de l'irradiation, et donc celle du recuit à 300°C, est relativement longue : environ 3 heures. Des densités de courant plus importante pourraient être utilisées afin de diminuer le temps d'irradiation, mais cela entraînerait un échauffement local assez important préjudiciable à la compréhension de l'expérience.

### Étude structurale par diffraction de rayons X

Afin de quantifier l'ordre chimique à longue distance des nanoparticules de FePt après irradiation, nous avons procédé à des mesures de diffraction de rayons X.

Les films minces de nanoparticules de FePt étant peu épais ( $\approx 100$  nm), nous avons utilisé un diffractomètre dont l'optique est adaptée aux couches minces (faisceau diffracté parallèle). Afin de diminuer la profondeur de pénétration des photons, et donc de minimiser le signal provenant du substrat, l'angle d'incidence a été fixé

<sup>8</sup> Nombres d'ions par unité de surface arrivant sur l'échantillon

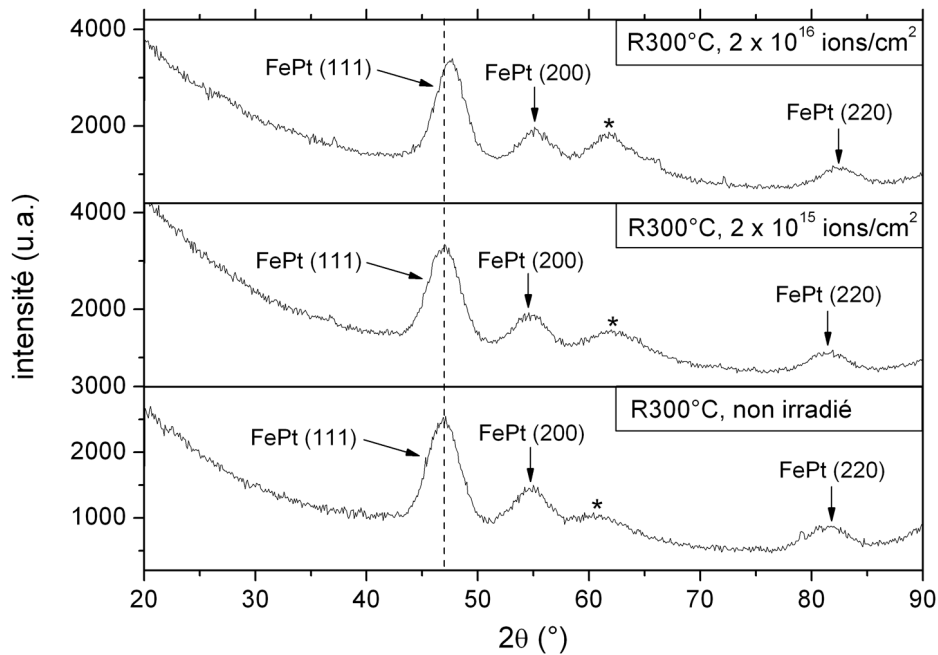


FIG. 6.21 – Diagrammes de diffraction (Cobalt  $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) de nanoparticules de FePt après irradiation. Le pic repéré par une étoile correspond au substrat de silicium. Le trait en pointillé souligne le décalage des pics observé pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ .

à environ  $1^\circ$ .

La figure 6.21 présente les diagrammes de diffraction des films minces de nanoparticules de FePt irradiés dans les conditions présentées dans le tableau 6.5. Pour les trois échantillons, nous n'observons aucun des pics de surstructures<sup>9</sup> caractéristiques de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$ . Ce résultat était attendu pour l'échantillon A, qui n'a subi qu'un recuit à  $300^\circ\text{C}$ , car nous avons vu au paragraphe 6.1 que les pics de surstructures, et donc l'ordre chimique, n'apparaissent que pour une température de recuit supérieure ou égale à  $450^\circ\text{C}$ . Par contre, on pouvait s'attendre à obtenir un début d'ordre chimique pour les échantillons B et C car dans les mêmes conditions d'irradiation, l'ordre chimique de couches minces de FePt est grandement amélioré (le paramètre d'ordre à longue distance passe de 0.1 à 0.65 après irradiation à  $300^\circ\text{C}$  et pour une fluence de  $2 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) [100]. Il semble donc d'après nos résultats, que la mise en ordre chimique par irradiation soit plus difficile pour les nanoparticules que pour les couches minces.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer nos résultats :

Premièrement, la fluence est trop faible et des valeurs bien supérieures à  $10^{16} \text{ ions/cm}^2$  sont nécessaires à la mise en ordre chimique des particules. Ce fait pourrait s'expliquer par la proximité de la surface, puits pour les lacunes, dans les particules nanométriques (d'où une moindre efficacité de l'irradiation). Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser une telle expérience car le temps d'irradiation devient

<sup>9</sup> Les positions des pics de surstructures (001) et (110) sont respectivement  $27.7^\circ$  et  $38.2^\circ$

rapidement réhibitoire (plusieurs dizaines d'heures) pour les flux actuellement utilisés ( $1.8 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>/s). Ce temps peut être réduit en augmentant le flux, mais cette augmentation est limitée, tout d'abord pour des raisons techniques, et ensuite à cause de l'échauffement important de l'échantillon induit aux hautes valeurs de flux. De plus, il doit exister une valeur critique du flux au-delà de laquelle le matériau s'amorphise car le désordre créé lors des nombreux impacts par les ions He<sup>+</sup> n'est plus compensé par la « guérison » thermique des défauts d'irradiation induit par le mouvement des lacunes.

Deuxièmement, la force motrice qui oriente la diffusion des lacunes n'est pas seulement d'origine chimique (les énergies des différentes liaisons chimiques favorisent la formation de plan atomique pur de fer et de platine) mais également d'origine élastique. En effet, la présence de contraintes peut favoriser une direction de diffusion, les lacunes se dirigeant préférentiellement vers les zones contraintes en compression. Il est donc possible que dans les nanoparticules, les lacunes suivent un chemin qui ne soit pas uniquement piloté par les énergies des liaisons créées et rompues, mais également par l'énergie élastique.

Enfin, la dernière raison peut être liée à l'absence d'ordre chimique à courte distance dans les particules. En effet, BERNAS *et al.* ont montré que dans les films minces de FePt, la préexistence d'un faible ordre chimique directionnel à courte distance (ce qui favorise un seul des 3 variants) est primordiale pour l'obtention d'un ordre chimique uniaxiale à longue distance. Cependant, la taille nanométrique des particules ne doit pas, normalement, permettre la nucléation et la croissance de plusieurs variants dans une même particule. Si l'absence d'un ordre chimique directionnel n'a peut être pas d'influence, la présence d'une surface riche en fer et recouverte de molécules organiques dans les particules de FePt synthétisées par voie chimique joue sans doute un rôle crucial dans leur mise en ordre chimique par irradiation.

Nous avons extrait des diagrammes de diffraction de la figure 6.21 la taille des cristallites et le paramètre de maille des nanoparticules de FePt pour les 3 échantillons. La figure 6.22 montre la variation de ces deux paramètres en fonction de la fluence. On observe que la taille des cristallites s'accroît peu avec la fluence (de 3.2 à 3.5 nm). Les valeurs de la taille des cristallites restant inférieures à la taille moyenne des particules (4 nm), cela indique que les particules ne coalescent pas (au sens où des particules plus grosse ne sont pas formées) après l'irradiation à 300°C, même pour des hautes fluences. Cela suggère également que l'évolution observée peut être reliée à des transformations internes aux nanoparticules.

Si la phase L1<sub>0</sub> n'a pas été obtenue après l'irradiation, nous observons cependant une modification significative de la structure cristalline des particules de FePt. En effet, le paramètre de maille  $a$  de la structure cfc de la phase chimiquement désordonnée diminue avec l'augmentation de la fluence, pour atteindre une valeur proche de celle de l'alliage massif Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> ( $a = 3.84 \text{ \AA}$ ). La valeur du paramètre de maille  $a$  a été déterminée à partir des pics (111), (200) et (220). L'incertitude sur le paramètre de maille est assez importante (jusqu'à  $\pm 0.007 \text{ \AA}$ ) car la faible intensité des pics par rapport au bruit de fond et la présence de pics parasites (dus au substrat de Si)<sup>10</sup>

<sup>10</sup> Ces problèmes sont liés à la très faible quantité de matière ; les films minces de nanoparticules

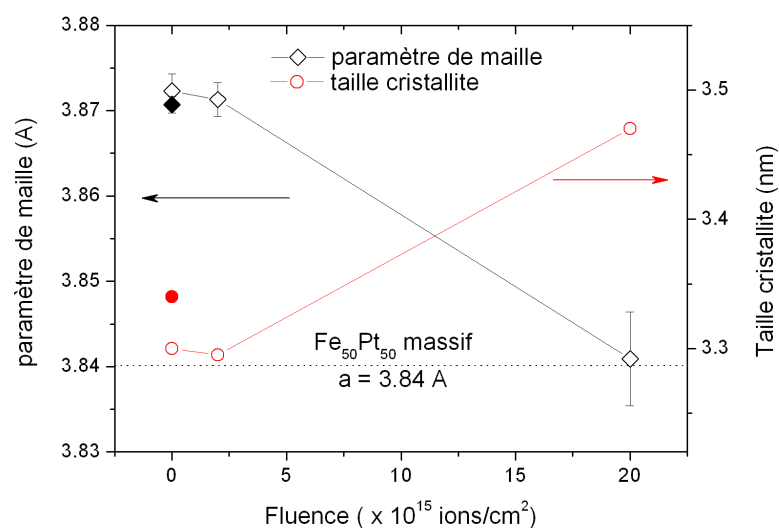


FIG. 6.22 – Évolution avec la fluence (ions/cm<sup>2</sup>) du paramètre de maille et de la taille des cristallites de nanoparticules de FePt irradiées à 300°C avec des ions He<sup>+</sup> (30 keV). Les symboles pleins représentent les valeurs du paramètre de maille et de la taille des cristallites de ces mêmes particules avant tout traitement thermique.

rend difficile la déconvolution des pics et donc la détermination précise de leurs positions. Ces valeurs sont corrigées d'une éventuelle erreur systématique, telle que le décalage de la hauteur de l'échantillon (se reporter au §3.3.2 pour plus de précision au sujet des erreurs systématiques en diffraction de rayons X). Cependant, cette incertitude est trop faible devant la variation observée pour en être la cause. Comme les particules avaient initialement un cœur relativement pauvre en fer (Fe<sub>40</sub>Pt<sub>60</sub>), la diminution du paramètre de maille est cohérente avec l'idée d'un enrichissement en fer du cœur cristallisé de la particule. Il est important de noter qu'en absence de coalescence, ce fer ne peut provenir que de la surface des particules. Nous avons là une évolution semblable à celle observée lors du seul recuit des nanoparticules, mais à une température bien plus faible, ce qui démontre une certaine efficacité de l'irradiation (dans le cas des recuits, une évolution similaire est observée à 450°C).

En conclusion, nos résultats montrent que l'irradiation par des ions He<sup>+</sup> à 300°C n'induit pas la mise en ordre chimique des particules. Nous observons cependant une homogénéisation de la composition chimique au sein des particules d'autant plus marquée que la fluence est importante.

## Étude magnétique

Nous avons vu précédemment que la mise en ordre chimique n'a pas lieu dans les particules irradiées à 300°C à des fluences de  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Cependant, l'irradiation induit une homogénéisation de la composition chimique des particules, c'est à dire un enrichissement en fer du cœur cristallisé. Nous verrons dans la suite que les propriétés magnétiques des particules après irradiation peuvent s'interpréter

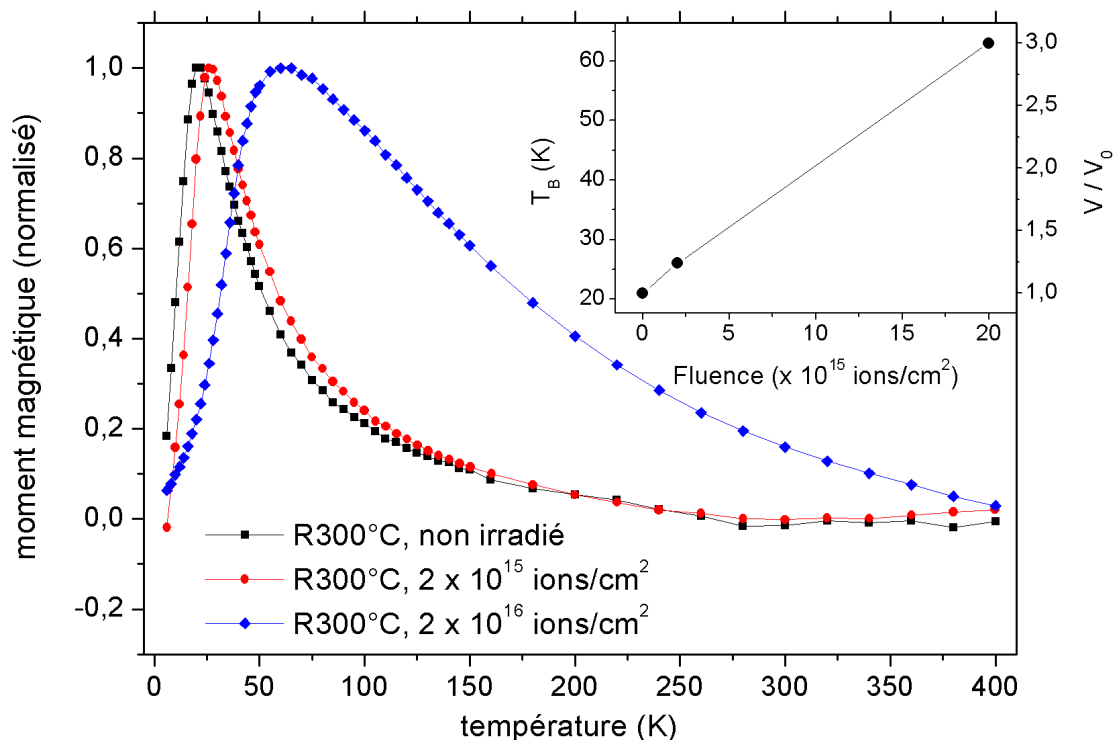


FIG. 6.23 – Mesures « zero field cooled » des nanoparticules de FePt irradiées pour différentes valeurs de la fluence. Ces mesures permettent de déterminer la température de blocage  $T_B$  (par convention le maximum de la courbe) qui est proportionnelle à la constante d'anisotropie ( $KV = 25k_B T_B$ ). Si on suppose que l'anisotropie  $K$  est constante, on peut déterminer la variation du volume magnétique moyen  $V$  des particules par rapport au volume  $V_0$  avant irradiation.

dans le cadre de ce résultat.

À partir de mesures « zero field cooled », nous avons déterminé la température de blocage  $T_B$  des particules des différents échantillons (fig. 6.23). Nous remarquons en premier lieu, que tous les échantillons irradiés ont une température de blocage inférieure à 100 K. Les faibles valeurs de l'anisotropie déduites de ces températures de blocage (de 2 à  $6 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> en prenant pour le volume magnétique, celui correspondant à des particules de 4 nm, soit 34 nm<sup>3</sup>) impliquent que les particules ne sont pas dans la phase chimiquement ordonnée L1<sub>0</sub><sup>11</sup>, confirmant ainsi les résultats obtenus en diffraction de rayons X. Nous observons également une augmentation quasi linéaire de la température de blocage avec la fluence (bien qu'il faille rester prudent du fait du faible nombre de points expérimentaux). Ce résultat intéressant semble montrer qu'une température de blocage plus importante pourrait être obtenue en augmentant la fluence (une température de blocage de l'ordre de  $T_B = 400$  K est alors prévue pour une fluence de  $2 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>). D'autres expériences sont en cours afin de confirmer cette tendance. À noter que la température de blocage de

<sup>11</sup> La constante d'anisotropie magnétocristalline du Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> dans la phase L1<sub>0</sub> est  $7 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup>.



l'échantillon recuit à 300°C est identique à celle des particules brutes, ce qui confirme qu'un recuit à faible température ne modifie pas significativement la valeur moyenne de l'anisotropie des particules. Cela souligne également que l'augmentation de  $T_B$  observée pour les échantillons B et C est bien un effet induit par l'irradiation.

Il faut cependant rappeler que la température de blocage  $T_B$  des particules n'est pas seulement proportionnelle à la constante d'anisotropie  $K$  mais également à leur volume  $V$ . L'augmentation de la  $T_B$  que nous observons après irradiation n'est donc peut être pas due à un début de mise en ordre chimique mais au contraire à une augmentation du volume magnétique des particules. Pourtant, l'étude en diffraction de rayons X a montré que la taille des cristallites, et donc le volume des particules, n'est que très peu modifiée par l'irradiation (pas de coalescence). Cependant, l'absence de coalescence n'exclue pas une possible augmentation du volume magnétique effectif. En effet, si plusieurs particules sont en contact les unes par rapport aux autres, les interactions d'échange qui en résultent peuvent conduire à une augmentation du volume magnétique effectif. Ce type d'interaction, à priori exclu dans nos échantillons -les particules sont recouvertes d'une couche organique qui les sépare les unes des autres- peut avoir lieu si cette couche organique est dégradée pendant l'irradiation. Dans l'hypothèse extrême où l'anisotropie serait constante, et que c'est le volume magnétique effectif qui augmente avec la dose d'irradiation, alors ce volume est multiplié par 3 après irradiation à 300 K avec une fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Pour tenter de savoir si l'augmentation de  $T_B$  est due à une augmentation de l'anisotropie ou du volume magnétique effectif, des mesures d'aimantation à différentes températures ont été réalisées. La figure 6.24 présente les cycles d'aimantation à différentes températures obtenus pour les particules de FePt avant et après irradiation. L'épaisseur des films de nanoparticules étant faible pour ces échantillons irradiés, la contribution diamagnétique du substrat de silicium n'est plus négligeable. Les cycles d'aimantation ont donc été corrigés de la contribution du substrat en soustrayant aux données brutes une droite dont la pente a été déterminée à partir de la variation linéaire de l'aimantation de l'échantillon à fort champ. La pente ainsi déterminée peut sur-estimer ou sous-estimer la contribution du silicium et introduire une erreur dans l'estimation du moment à saturation des particules. Il semble cependant réaliste de penser que les variations de l'aimantation mesurée pour ces échantillons sont significatives d'une tendance. Les propriétés magnétiques des différents échantillons sont rassemblées dans le tableau 6.6.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux cycles d'hystérésis mesurés à une température bien inférieure à la température de blocage. On remarque tout d'abord une baisse significative du champ coercitif après un simple recuit à 300°C ( $H_C$  passe de 2200 Oe à 1500 Oe). La diminution du champ coercitif s'accroît après une irradiation à 300°C avec une fluence de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $H_C = 750$  Oe) mais celui-ci augmente de nouveau pour l'échantillon irradié à la même température mais avec une fluence de  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $H_C = 970$  Oe). Il est important de remarquer que les cycles d'hystérésis mesurés à basse température restent ouverts jusqu'à des valeurs de champ magnétique élevées (environ 15 kOe pour les échantillons A et B). La différence élevée entre le champ coercitif et le champ magnétique où le comportement magnétique devient réversible, est le signe d'une grande dispersion dans

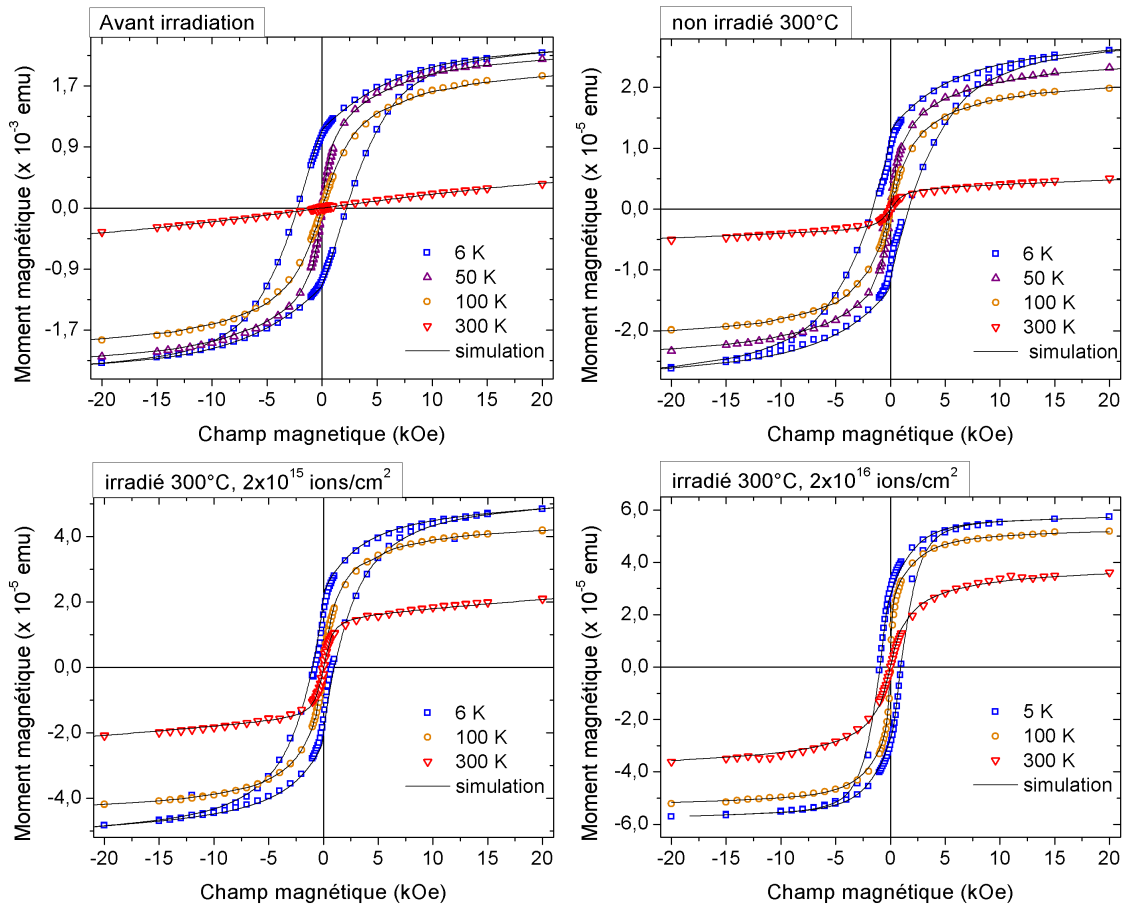


FIG. 6.24 – Cycles d'aimantation des nanoparticules de FePt mesurés à différentes températures, avant irradiation, et après irradiation à 300°C pour différentes valeurs de fluence. Les symboles ( $\circ$ ,  $\square$ , ...) correspondent aux données expérimentales et les traits pleins (—) aux cycles simulés par le modèle présenté au §3.4.2.

les constantes d'anisotropie. De plus, la faible rémanence observée pour les échantillons A et B (environ 0.3) indique qu'une fraction non négligeable des particules est dans l'état superparamagnétique (la contribution de ces particules au moment magnétique mesuré est nulle pour un champ magnétique nul).

Afin d'estimer la distribution des constantes d'anisotropie, nous avons réalisé des simulations à l'aide du modèle présenté au §3.4.2. Les valeurs de températures de blocages utilisées dans la simulation sont celles déterminées à partir des mesures « zero field cooled » et les paramètres de la simulation sont la distribution des constantes d'anisotropie  $\sigma_K$  et le champ d'anisotropie  $H_a = 2K/\mu_0 M$ . Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 6.6.

Nous remarquons que le champ d'anisotropie moyen varie peu après un recuit à 300°C mais que la dispersion des constantes d'anisotropie augmente ( $\sigma_K$  passe de 0.5 à 0.8) ce qui explique la diminution du champ coercitif observée. Après une irradiation à 300°C et  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>, la dispersion des constantes d'anisotropie

évolue peu mais le champ d'anisotropie moyen diminue. Enfin, pour une fluence plus importante ( $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), nous observons à la fois une diminution du champ d'anisotropie et de la dispersion  $\sigma_K$  de l'anisotropie. Ainsi, l'augmentation de la température de blocage ( $T_B \propto K(M)V$ ) et la diminution du champ d'anisotropie ( $H_a \propto K/M$ ) suggère d'une part une augmentation de la constante d'anisotropie  $K$  et/ou du volume magnétique  $V$ , et d'autre part une forte augmentation de l'aimantation des particules  $M$ . Cette augmentation de l'aimantation est cohérent l'enrichissement en fer du cœur de la particule observée en DRX.

Le moment magnétique moyen par particules  $\langle m \rangle$  peut être estimé à partir du champ d'anisotropie et de la température de blocage par la relation 4.2. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 6.6 et l'aimantation volumique des particules peut être évaluer en supposant, en première approximation, que le volume magnétique est égal au volume physique de la particule déterminé en MET. La validité de cette relation est vérifiée pour l'échantillon non irradié puisque la valeur obtenue par cette méthode est proche de celle déterminée à partir de l'approche à saturation et de la connaissance de la masse de particules dans l'échantillon (respectivement 310 et 280 emu/cm<sup>3</sup>). Comme l'épaisseur des films minces déposés par « spin-coating » est trop faible (100 nm), la masse de particules n'a pas pu être mesurée pour les échantillons irradiés, et nous n'avons pas pu déterminer la valeur de l'aimantation à partir de l'approche à saturation.

TAB. 6.6 – *Propriétés magnétiques des différents échantillons déterminées à partir des cycles d'hystérésis mesurés à 6 K et des mesures « zero field cooled ».*

Échantillon	température blocage $T_B$ (K)	champ coercitif $H_C$ (Oe)	rémanence
avant irradiation	20	2200	0.44
A (R300°C, non irradié)	21	1500	0.34
B (R300°C, irradié 2e15 ions/cm <sup>2</sup> )	26	750	0.31
C (R300°C, irradié 2e16 ions/cm <sup>2</sup> )	62	970	0.51

*Résultats de l'ajustement de paramètres des cycles d'hystérésis mesurés à 6 K à l'aide du modèle présenté au §3.4.2.*

Échantillon	$\sigma_K$ <sup>a</sup>	$H_a = 2K/\mu_0 M$ (kOe) <sup>b</sup>	$\langle m \rangle$ $\times 10^{-17}$ (emu) <sup>c</sup>	$M$ (emu/cm <sup>3</sup> ) <sup>d</sup>
avant irradiation	0.5	12.5	1.1	310
A	0.7	12.5	1.2	330
B	0.8	7.9	2.3	640
C	0.55	3.8	11.3	3200

<sup>a</sup> dispersion des valeurs des constantes d'anisotropie (loi log-normale)

<sup>b</sup> Champ d'anisotropie moyen

<sup>c</sup> moment moyen par particule déterminé par la relation  $\langle m \rangle = 50k_0 T_B / \mu_0 H_a$

<sup>d</sup> Aimantation volumique déterminée à partir du moment moyen par particule en supposant un volume magnétique égal au volume physique des particules (diamètre de 4 nm)

Nos résultats montrent donc une forte augmentation de l'aimantation moyenne des particules avec la dose d'irradiation. Nous attribuons cette évolution à un enrichissement en fer du cœur cristallin des nanoparticules, à partir de la diffusion du fer initialement présent en surface. De plus, soit du fait de sa migration vers l'environnement métallique du cœur des particules, soit du fait d'un changement dans l'interaction fer de surface - surfactants après l'irradiation, une plus grande part du fer contribue à l'aimantation mesurée. Rappelons en effet qu'il a été proposé que le fer de surface soit non magnétique du fait de la modification de sa structure électronique induite par l'interaction avec les surfactants. Ce schéma est supporté par les résultats de diffraction de rayons X qui montrent une diminution du paramètre de maille des particules, et donc un enrichissement en fer du cœur cristallisé, lorsque la fluence augmente.

Nous remarquons que pour l'échantillon irradié à  $2 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, l'hypothèse d'un volume magnétique correspondant à celui d'une particule de 4 nm, conduit à une valeur absurde pour l'aimantation : 3200 emu/cm<sup>3</sup>, soit 3 fois la valeur de l'alliage massif Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> dans la phase L1<sub>0</sub> ( $M = 1140$  emu/cm<sup>3</sup>). L'hypothèse que le volume magnétique correspond à celui d'une particule de 4 nm est donc erronée, et en prenant pour l'aimantation la valeur de l'alliage massif, nous obtenons un volume magnétique effectif d'environ 100 nm<sup>3</sup> (correspondant à environ 3 fois le volume moyen d'une particule). Ce résultat suggère donc que plusieurs particules sont couplées par interaction d'échange, ce qui entraîne le renversement cohérent de l'aimantation de cet amas de particules.

Comme les résultats de l'étude en diffraction de rayons X indiquent que les particules n'ont pas frittées, cette augmentation du volume magnétique effectif peut être attribuée à l'existence d'interactions d'échange entre plusieurs particules en contact les unes des autres. En effet, ce couplage d'échange entre les particules entraîne le retournement cohérent de plusieurs particules en même temps, ce qui conduit à une augmentation du volume magnétique effectif. Cela implique également que les surfactants présents à la surface des particules, et qui maintenaient une distance minimale entre les particules par répulsion stérique, sont dégradés par l'effet combiné de l'irradiation et du recuit à 300°C. Les simulations effectuées avec le code de calcul TRIM montrent que le nombre de défauts créés dans de la matière organique est très faible (0.02 lacunes/ion/nm) mais à une température de 300°C cela pourrait accélérer leur dégradation. Enfin, à partir de l'ajustement des cycles d'aimantation mesurés au delà de la température de blocage avec une loi de LANGEVIN prenant en compte l'anisotropie, nous avons déterminé une valeur du moment magnétique moyen par particule qui est en accord avec les valeurs obtenues précédemment.

La figure 6.25 présente la variation avec la température de l'aimantation à saturation  $M_s$  des échantillons irradiés pour différentes valeurs de fluence. Nous observons que la variation de l'aimantation avec la température est moins rapide pour les particules irradiées et donc que la température de CURIE augmente avec la fluence. La température de CURIE augmentant avec la quantité de fer (fig. 2.4), ce résultat est parfaitement cohérent avec l'enrichissement en fer du cœur cristallisé observée en DRX. La variation de  $M_s$  avec la température  $T$  ne suit pas la loi en puissance de  $T$  attendue pour des matériaux ferromagnétiques (voir équation 3.10 du §3.4.2)

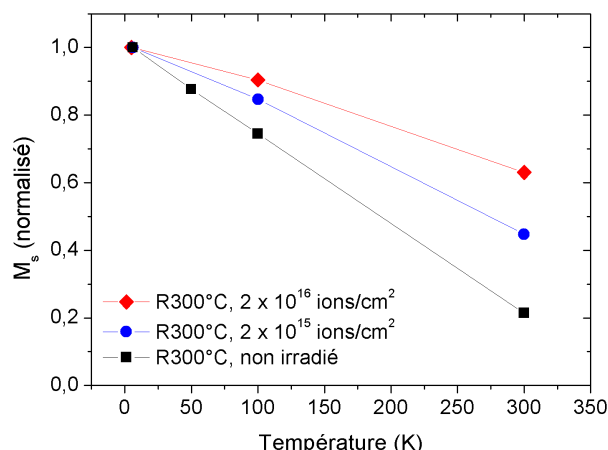


FIG. 6.25 – Évolution de l'aimantation à saturation  $M_s$  des nanoparticules de FePt après irradiation pour différentes valeurs de fluence. La variation de  $M_s$  avec la température  $T$  ne suit pas une loi en puissance de  $T$  car l'estimation correcte de  $M_s$  est rendue difficile par la forte contribution diamagnétique du substrat de silicium.

car l'estimation correcte de  $M_s$  est rendue difficile par la forte contribution diamagnétique du substrat de silicium. Toutefois, cette incertitude sur l'aimantation à saturation ne modifie pas les conclusions.

En conclusion, l'étude des propriétés magnétiques des films minces de nanoparticules irradiés confirme les résultats obtenus en diffraction de rayons X : l'irradiation provoque une homogénéisation de la composition chimique des particules. Cette homogénéisation est observée à une température bien plus basse que celle nécessaire pour induire un processus comparable pour un simple recuit thermique. L'accroissement observé de la température de blocage pourrait provenir d'une mise en ordre chimique partielle à courte distance compatible avec les résultats de diffraction, qui ne montrent pas de pics de surstructure. À ce stade, d'autres hypothèses sont possibles, comme une augmentation du volume magnétique effectif. En effet, nos résultats montrent qu'après irradiation à forte dose, certaines particules semblent être en interaction par couplage d'échange. Cela suppose que la majorité des molécules organiques qui recouvraient les particules, et qui les empêchaient de coalescer, est dégradée par l'irradiation.

Cette hypothèse de la dégradation des surfactants est confirmée par une étude en microscopie électronique en transmission. Des particules de FePt ont été déposées sur une grille de carbone puis irradiées à 300°C avec une fluence de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Si la majorité des particules sont bien isolées les unes des autres (image basse résolution de la figure 6.26), nous observons également l'agrégation de plusieurs particules après l'irradiation (image METHR de la figure 6.26). Dans les films minces étudiés précédemment, où l'empilement des particules est beaucoup plus dense que dans les dépôts sur grille de MET, la probabilité que les particules s'agrègent après irradiation est beaucoup plus importante. Enfin, les clichés de diffraction de ces mêmes particules montrent que seuls les anneaux de diffraction correspondant à la phase cfc chimiquement désordonnée sont visibles, confirmant ainsi que la phase  $L1_0$  n'est pas obtenue après irradiation. De même, nous n'avons jamais observé sur les images MET en haute résolution de particules présentant les plans atomiques (001) et (110) caractéristiques de la phase  $L1_0$ .

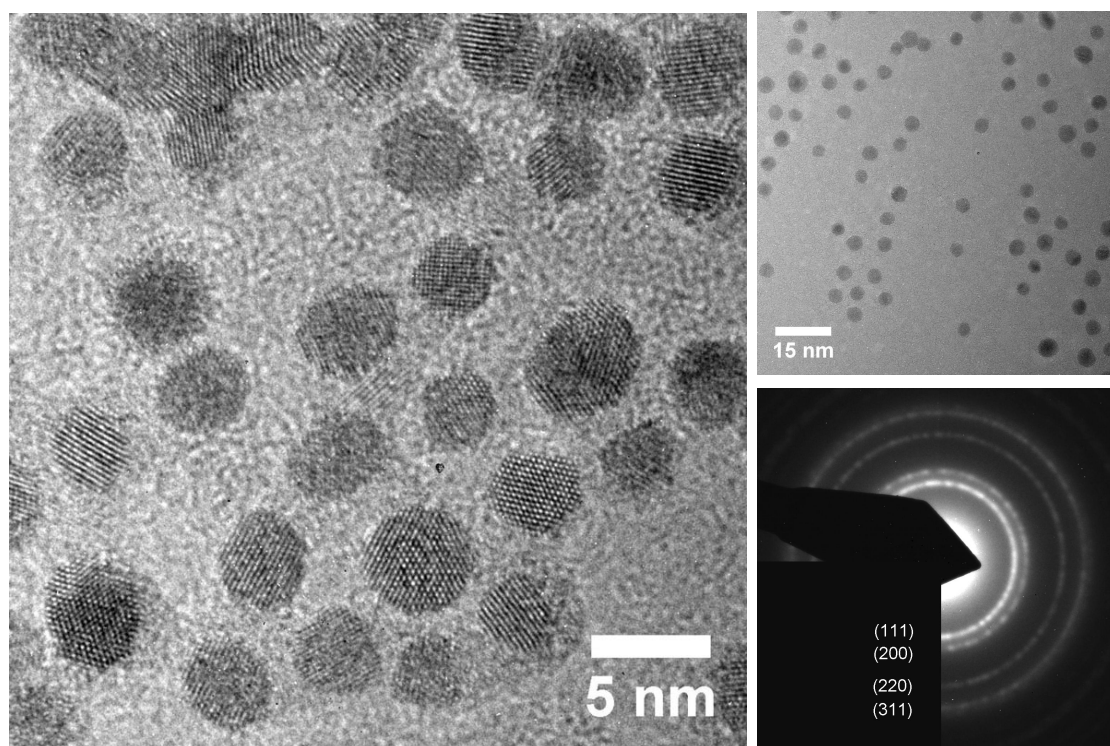


FIG. 6.26 – Image MET en haute résolution de nanoparticules de FePt irradiées à 300°C et pour une fluence de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. Aucune particule présentant des plans atomiques (001) ou (110), caractéristiques de la phase L1<sub>0</sub>, ont été observée. On remarque en haut de l'image l'agrégation de plusieurs particules. Cependant, on peut voir sur l'image de faible grossissement que la majorité des particules sont isolées les unes des autres. Enfin, le cliché de diffraction montre que seuls les anneaux de diffraction correspondant à la phase cfc chimiquement désordonnée sont visibles.

### 6.3.4 Conclusion

Nous avons étudié l'influence de l'irradiation à une température de 300°C avec des ions He<sup>+</sup> de 30 keV sur les propriétés structurales et magnétiques de films minces de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique.

Les résultats de l'étude structurale en diffraction de rayons X montrent que l'effet de l'irradiation consiste essentiellement en une homogénéisation de la composition chimique des particules de FePt, c'est à dire un enrichissement en fer du cœur cristallisé des particules. Rappelons en effet, que les particules après synthèse présentent une structure riche en Pt au cœur (Fe<sub>40</sub>Pt<sub>60</sub>) et une surface riche en fer. Cet effet est d'autant plus marqué que la fluence est élevée. Comme la taille des cristallites augmente très peu (de 3.2 à 3.5 nm), nous pouvons en conclure que la coalescence est très limitée. Cependant, l'absence des pics de surstructure caractéristiques de la phase chimiquement ordonnée L1<sub>0</sub> indique que l'irradiation n'induit pas une mise en ordre chimique appréciable des particules.

Les résultats de l'étude magnétique confirment l'absence de la phase chimiquement ordonnée après irradiation et l'enrichissement en fer du cœur de la particule (augmentation de la température de CURIE et l'aimantation). Toutefois, l'augmen-

tation de la température de blocage et la diminution du champ coercitif lorsque la fluence augmente suggèrent également un accroissement du volume magnétique effectif. Comme la taille des cristallites déterminée en diffraction de rayons X est peu modifiée par l'irradiation, nous proposons que l'augmentation du volume magnétique soit due au fait que plusieurs particules sont couplées par interaction d'échange, ce qui entraîne le renversement cohérent de l'aimantation de cet amas de particules. L'hypothèse d'un couplage d'échange entre les particules est confirmée par une étude en microscopie électronique en transmission de particules de FePt déposées sur une grille de carbone puis irradiées à 300°C avec une fluence de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. En effet, Si la majorité des particules sont bien isolées les unes des autres, certaines sont agrégées (elles sont en contact). Cette agrégation semble due à la dégradation des surfactants présents à la surface des particules, et qui les maintenaient à une distance de quelques nanomètres les unes des autres, par l'effet combiné du recuit à 300°C et de l'irradiation.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer l'absence de mise en ordre chimique dans les nanoparticules de FePt :

1. La fluence est trop faible et des valeurs bien supérieures à  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> sont nécessaires à la mise en ordre chimique des particules. Ce fait pourrait s'expliquer par la proximité de la surface, puits pour les lacunes, dans les particules nanométriques (d'où une moindre efficacité de l'irradiation).
2. La diffusion des lacunes n'est pas seulement orientée de manière à minimiser l'énergie chimique (liée aux différences d'énergies des liaisons Fe-Fe, Fe-Pt et Pt-Pt) mais également l'énergie élastique. Il est donc possible que dans les nanoparticules, les lacunes se dirigent vers la surface sans suivre forcément un chemin qui reconstruit la phase chimiquement ordonnée.
3. Enfin, la dernière raison peut être liée à l'absence d'ordre chimique à courte distance dans les particules. En effet, BERNAS *et al.* ont montré que dans les films minces de FePt, la préexistence d'un faible ordre chimique directionnel à courte distance (ce qui favorise un seul des 3 variants) est primordiale pour l'obtention d'un ordre chimique uniaxiale à longue distance. Cependant, la taille nanométrique des particules ne devrait pas, en dessous d'une taille critique, permettre la nucléation et la croissance de plusieurs variants dans une même particule.

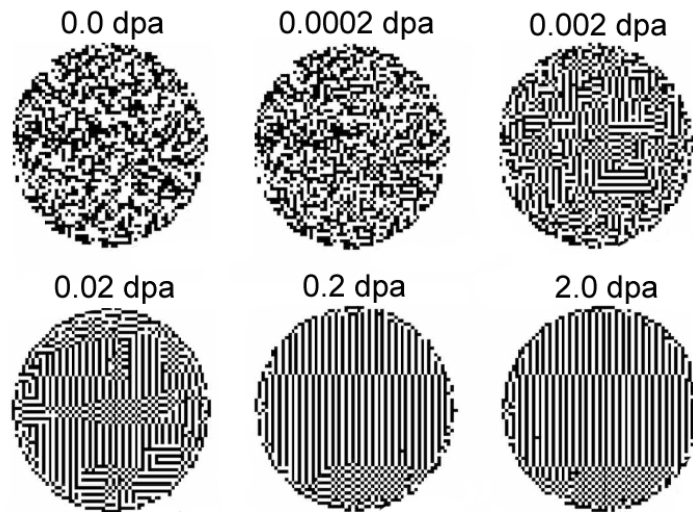


FIG. 6.27 – Simulation de type Monte-Carlo cinétique de la mise en ordre chimique d'une particule de 10 nm de FePt, initialement dans la phase chimiquement désordonnée, pour différentes doses d'irradiation. Les atomes de Fe et Pt apparaissent respectivement en blanc et en noir. La dose d'irradiation est donnée en déplacements par atome (dpa). Cette simulation a été réalisée par K.H. HEINIG (Institut für Ionenstahlphysik and Materialforschung, Dresde)

Pour tenter d'apporter une réponse, des simulations ont été réalisées par K.H. HEINIG (Institut für Ionenstahlphysik and Materialforschung, Dresde). Ces simulations numériques de type Monte-Carlo (« Kinetic Lattice Monte Carlo ») portent sur une particule de 10 nm de diamètre initialement dans la phase chimiquement désordonnée de l'alliage FePt (arrangement aléatoire des atomes de Fe et Pt sur les nœuds de la maille cristalline). La figure 6.27 présente l'évolution de la structure atomique de la particule pour différentes doses d'irradiation. Les atomes de Fe et Pt apparaissent respectivement en blanc et en noir et la dose d'irradiation est donnée en déplacement par atome (dpa). La simulation montre qu'un ordre chimique très localisé (2 à 3 distances interatomiques) et selon les trois variants est obtenu à partir d'une dose de 0.002 dpa. Un de ces variants croît rapidement au profit des deux autres lorsque la dose augmente, mais ce n'est qu'à partir d'une valeur de 0.2 dpa que l'on obtient une mise en ordre chimique selon un seul variant. Notons que peuvent subsister et se développer des zones ordonnées selon les autres variants. Des parois d'anti-phase peuvent également apparaître au fur et à mesure de la croissance des domaines ordonnés. Nous remarquons cependant que l'augmentation de la dose ne permet pas d'obtenir un seul variant dans la particule (la phase de maturation apparaît extrêmement lente). La taille relativement élevée de la particule (10 nm) pourrait expliquer la présence de plusieurs variants dans une même particule. Des simulations sur des particules de diamètre plus faible sont en cours pour vérifier l'existence d'une taille critique en dessous de laquelle un seul variant est obtenu.

Le code de calcul TRIM donne un nombre de lacunes créées par les ions  $\text{He}^+$  de 0.14 lacune/ion/nm. Pour la valeur maximale de la fluence que nous avons utilisé ( $2 \times$



$10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), la densité volumique de lacunes créées est d'environ 28 lacunes/nm<sup>3</sup>. Ainsi, le nombre moyen de lacunes créées dans une particule de 4 nm (soit un volume de 33 nm<sup>3</sup>) est d'environ 920 lacunes, ce qui ramené aux nombres total d'atomes (environ 2300 atomes pour une particule de 4 nm de diamètre) correspond à un déplacement moyen par atome de 0.4 dpa. Cette valeur de la fluence devrait, d'après les simulations, permettre l'obtention de la phase L1<sub>0</sub>.

Cette contradiction entre la simulation et l'expérience peut être liée au fait que dans le cas particulier de nanoparticules présentant une structure cœur-coquille, l'étape de diffusion du fer sur des distances nanométriques pour former l'alliage stœchiométrique est un préalable nécessaire à la mise en ordre chimique. Cette étape supplémentaire peut expliquer une fluence requise plus importante pour obtenir la phase L1<sub>0</sub>. La perte rapide de lacunes à la surface des particules et la présence d'éventuelles contraintes dans les particules (la simulation ne tient pas compte de l'énergie élastique) peuvent également diminuer l'efficacité de l'irradiation à induire l'ordre chimique dans les nanoparticules.

Il reste à explorer l'effet de plus fortes fluences, ou à rechercher une efficacité accrue à plus haute température (350°C) pour conclure sur la pertinence de l'irradiation de ces nanoparticules.

Afin de vérifier l'influence de la taille des particules sur l'efficacité de l'irradiation (perte de lacune à la surface, contraintes) des particules de taille plus importante seront étudiées. De plus, l'encapsulation des particules dans une coquille de silice est à l'étude afin d'éviter l'aggrégation des particules lors de l'irradiation à 350°C. Une autre méthode pour éviter la coalescence consiste à augmenter la distance moyenne entre particules en réalisant des dépôts de particules avec un taux de couverture inférieur à la monocouche. Les propriétés magnétiques de ces dépôts seront ensuite analysées après irradiation à l'aide de la microscopie optique à effet KERR (MOKE) qui permet de mesurer des aimantations très faibles : des densités aussi faible que 5 particules (de 12 nm de diamètre) par  $\mu\text{m}^2$  peuvent être mesurées (soit environ 130 particules de 4 nm par  $\mu\text{m}^2$ ).

# Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la structure et les propriétés magnétiques de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique.

Nous avons en premier lieu mené une étude comparative des principaux protocoles de synthèse chimique publiés. Nous avons mis en évidence à partir de l'étude structurale des nanoparticules de FePt (MET, DRX), que tous ces protocoles, qui utilisent l'acide oléique (AO) et l'amine oléique (OAm) comme ligands, produisent des nanoparticules de FePt dans la phase chimiquement désordonnée et dont le cœur cristallisé est déficient en fer ( $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ ). Pour les plus petites particules (3.5 nm de diamètre) qui ont une composition globale proche de la stœchiométrie ( $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ), les résultats de microscopie électronique (MET, MEB-EDX) et ceux de la spectroscopie XPS suggèrent l'existence d'une surface riche en fer oxydé, qui compense le déficit en fer du cœur cristallisé. Pour les particules de 7 nm, nos résultats n'indiquent pas l'existence d'une telle surface riche en fer, et la composition globale des particules est dès lors très proche de celle du cœur cristallisé (respectivement  $\text{Fe}_{26}\text{Pt}_{74}$  et  $\text{Fe}_{27}\text{Pt}_{73}$ ).

En outre, nous avons montré, à l'aide de mesures d'absorption infrarouge destinées à étudier la couche organique adsorbée à la surface des particules, qu'une forte interaction existe entre l'acide oléique et les atomes de fer. Il est possible que cette interaction, du fait des transferts électroniques qui lui sont associés, soit en partie, à l'origine de l'état d'oxydation du fer de surface observé en XPS. Ainsi, le transfert de charge du fer vers les liaisons  $\pi$  du carboxylate de l'acide oléique explique probablement l'existence d'une couche non magnétique à la surface des particules. Cette idée explique la faible aimantation à saturation des particules de FePt (environ 20 % de la valeur de l'alliage massif  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ) obtenue par synthèse chimique.

Les propriétés magnétiques de ces nanoparticules de FePt sont également en accord avec cette structure cœur (FePt pauvre en fer et chimiquement désordonnée)-coquille (riche en fer, dans un état apparemment oxydé). En effet, les mesures magnétiques ont montré que les particules présentent de très faibles températures de blocage (quelques dizaines de Kelvin), confirmant ainsi la faible anisotropie attendue pour des particules chimiquement désordonnées. Le comportement proche du paramagnétisme de ces nanoparticules à température ambiante (variation linéaire de leur aimantation avec le champ magnétique) indique de plus que la température de CURIE est inférieure à la 300 K. Des mesures plus précises donnent une valeur de l'ordre de 260 K, ce qui correspond à une composition chimique  $\text{Fe}_{30}\text{Pt}_{70}$ . Ce résultat est en parfait accord avec les propriétés structurales : un cœur pauvre en fer et une surface non magnétique, qui est constituée de fer oxydé dans le cas des particules de 3.5 nm.

L'ensemble de nos résultats (chimie, structure et magnétisme) montre que, et la structure cœur-coquille pour les petites particules, et la sous-stœchiométrie globale des grosses particules ont la même origine : une forte différence entre les réactivités des complexes de Pt et de Fe. Sur la base de nombreuses expériences, nous proposons un modèle de formation des nanoparticules de FePt dont l'hypothèse principale est une plus grande stabilité du complexe Fe-AO par rapport au complexe Pt-OAm. Nous pensons que la nucléation et la croissance des nanoparticules de FePt se déroule selon les étapes suivantes :

1. Formation des complexes Fe-AO et Pt-OAm ;
2. Formation de nucléi riche en Pt du fait de la plus grande réactivité du complexe Pt-OAm par rapport au Fe-AO ;
3. Croissance des particules par dépôt d'un nombre plus important d'atomes de Pt que de Fe (stabilité du complexe Fe-AO supérieure à celle du Pt-OAm) ;
4. Ensuite, lorsque seuls des atomes de fer sont présents en solution, une surface riche en fer se forme. Celle-ci est rapidement complexée par l'AO, ce qui arrête la croissance des particules.

Ce modèle de croissance s'applique à tous les protocoles étudiés utilisant l'acide oléique et l'amine oléique, quelque soient le solvant et les précurseurs employés. Cela montre le rôle clé joué par les ligands dans la structure des nanoparticules de FePt.

Dans le but d'ajuster les réactivités des complexes de Fe et de Pt et donc d'obtenir des particules de FePt ne présentant pas cette structure hétérogène, d'autres ligands ont été étudiés. Notre choix s'est porté sur le pentadécanenitrile qui forme avec le Pt un complexe bien plus stable que l'amine oléique.

En effet, les premiers résultats montrent que la composition du cœur de ces particules, déterminée à partir du paramètre de maille, est maintenant beaucoup plus proche de leur composition globale. De plus, les mesures magnétiques montrent une forte augmentation de la température de CURIE, qui est cohérent avec la présence d'un cœur cristallisé plus riche en fer. Enfin, nous avons montré que l'utilisation du pentadécanenitrile comme ligand pour le Pt permet de synthétiser des nanoparticules de FePt de composition homogène dans une gamme importante de taille (de 3 à 6 nm) en modifiant simplement le rapport [AO]/[PN].

Pour finir, signalons que la nouvelle méthode de synthèse produit systématiquement une distribution de taille bimodale, ce qui donne également accès à des particules de FePt homogènes de 13 à 16 nm, gamme de taille jusque là non atteinte par d'autres voies de synthèses. Les deux populations peuvent facilement être séparées par précipitation sélective. Finalement la distribution de taille est plus faible pour les deux populations des particules que dans la plupart des autres protocoles utilisés, cette méthode semble alors être très prometteuse.

Pour de nombreux protocoles de synthèse, nous avons étudié la mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt par recuit thermique de films épais de particules déposées sur substrat d'oxyde de silicium à l'aide de la diffraction de rayons X, et des informations apportées par des mesures magnétiques. Nos résultats montrent

que toutes les particules globalement sous-stœchiométriques donnent la phase chimiquement ordonnée  $L1_2$ , alors que celles dont la concentration atomique en fer se trouve proche de 50% donnent la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  (apparition de pics de surstructures, forte augmentation du champ coercitif et de l'aimantation). Le fait que la phase  $L1_0$  soit obtenue pour les nanoparticules présentant une structure hétérogène - cœur riche en Pt et surface riche en fer - après recuit à haute température est une indication directe du fait que le fer de surface est disponible. Cette observation est cohérente avec l'idée d'un état d'oxydation lié à un transfert de charge vers les ligands et non à la formation d'un réel oxyde de fer. Lors de recuit, le fer de surface commence d'abord par diffuser vers le cœur déplété en fer pour former un alliage FePt plus proche de la stœchiométrie, puis la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  se forme lorsque la composition est ainsi rendue suffisamment riche en fer. Ce schéma est supporté par l'étude structurale et magnétique des particules obtenues par une série de recuit à différentes températures.

Enfin, la structure plus homogène des particules synthétisées avec le pentadécanenitrile permet naturellement d'obtenir la phase  $L1_0$ .

Pour finir, l'étude en diffraction de rayons X montre une forte augmentation de la taille des cristallites après recuit de ces films épais de nanoparticules, indiquant une forte coalescence des particules. Ceci est confirmé par les mesures magnétiques où la rémanence des cycles d'hystérésis est alors très supérieure à 0.5 suggérant ainsi une forte interaction d'échange entre les particules.

Nous avons également étudié l'influence de l'irradiation, par des ions  $\text{He}^+$  de 30 keV, sur les propriétés structurales et magnétiques de films minces de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique. Pour ces études, nous avons dû mettre au point une méthode de dépôt de nanoparticules en films minces ( $\approx 60$  nm) d'épaisseur contrôlée. Une telle épaisseur permet en effet d'assurer une irradiation homogène des films.

Les résultats de l'étude structurale en diffraction de rayons X montrent que l'irradiation conduit essentiellement à une homogénéisation de la composition chimique des particules de FePt, c'est à dire un enrichissement en fer du cœur cristallisé des particules. Cet effet est d'autant plus marqué que la fluence est élevée. Comme la taille des cristallites augmente très peu (de 3.2 à 3.5 nm), nous pouvons en conclure que la coalescence est très limitée (voire nulle si l'on admet que l'accroissement de la taille moyenne des cristallites est liée à la diffusion du fer de surface, et/ou à une diminution des défauts structuraux). Cependant, l'absence des pics de surstructure caractéristiques de la phase chimiquement ordonnée  $L1_0$  indique que l'irradiation n'induit pas une mise en ordre chimique appréciable des particules.

Les résultats de l'étude magnétique menée sur les particules irradiées confirment l'absence de la phase chimiquement ordonnée et l'enrichissement en fer du cœur de la particule (augmentation de la température de CURIE et de l'aimantation). Toutefois, l'augmentation de la température de blocage et la diminution du champ coercitif lorsque la fluence augmente suggèrent également un accroissement soit de l'anisotropie des particules - du fait d'une mise en ordre chimique partielle - soit du volume magnétique effectif. Nous proposons que l'augmentation éventuelle du

volume magnétique soit due au fait que plusieurs particules sont couplées par interaction d'échange - du fait d'une dégradation de la couche de ligands sous irradiation - ce qui entraîne le renversement cohérent de l'aimantation de cet amas de particules. Les principales hypothèses envisageables pour expliquer l'absence d'une mise en ordre chimique importante dans les nanoparticules de FePt sont les suivantes :

1. Des valeurs de fluence très élevées ( $>10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) sont nécessaires à la mise en ordre chimique des particules. Ces valeurs seraient dès lors plus importantes que celles mises en œuvre avec succès pour des films minces de FePt au sein du laboratoire en 2003 [100]. Cet écart pouvant s'expliquer par la proximité immédiate de la surface, puits à lacunes, dans le cas de nanoparticules ;
2. Des contraintes élastiques élevées affectent significativement le chemin suivi par les lacunes (en plus des énergies associées à la création et à la rupture des liaisons chimiques), ce qui rend plus difficile l'évolution vers la phase chimiquement ordonnée.

## Perspectives

Les résultats obtenus sur particules de FePt synthétisées avec le pentadécane-nitrile sont très encourageants. Cependant, cette étude n'est pas complète et il est nécessaire de poursuivre les investigations. S'il semble clair que l'utilisation de ce ligand permet la synthèse de particules de composition plus homogène en diminuant la réactivité du Pt, il reste à déterminer le rôle exact joué par le couple acide oléique/pentadécane-nitrile dans les propriétés structurales des nanoparticules (taille et composition). De plus, les mécanismes de croissance donnant lieu à une distribution de taille bimodale n'ont pas encore été déterminés. Nous pensons qu'une étude plus poussée de l'évolution de la distribution en taille des particules prélevées à différents moments de la synthèse permettra d'élucider la nature de ces mécanismes.

L'étude de la mise en ordre chimique des nanoparticules de FePt par irradiation à température ambiante avec des ions He<sup>+</sup> a seulement été abordée dans cette thèse, et l'obtention de la phase L1<sub>0</sub> par cette méthode n'a pas encore été démontrée. Il reste à explorer l'effet de plus fortes fluences, ou à rechercher une efficacité accrue à plus haute température (350°C) pour conclure sur la pertinence de l'irradiation de ces nanoparticules. Également, la mise en œuvre de l'irradiation sur des particules de taille un peu plus importante doit être étudiée. Cette idée repose sur l'hypothèse que, soit la perte des lacunes à la surface des nanoparticules, soit une influence néfaste des contraintes, sont à l'origine d'une moindre efficacité des processus de mise en ordre chimique assistée par irradiation (par comparaison à ce qui a été observé sur des films épitaxiés). Pour cela, la synthèse chimique de nanoparticules de FePd - alliage ayant des propriétés structurales et magnétiques très similaire au FePt - est envisagée. Une littérature parcellaire indique qu'elle donne accès à des tailles de 5-10 nm.

Les recuits que nous avons réalisés pour obtenir la phase L1<sub>0</sub> - sur des films épais de nanoparticules - entraînent la coalescence des particules de FePt. À la fois pour les applications visées et pour des études plus fondamentales sur le renversement de l'aimantation dans des particules de FePt chimiquement ordonnées, il est nécessaire

d'éviter la coalescence des particules lors des recuits. La méthode la plus prometteuse - suggérée par la littérature - consiste à recuire les particules de FePt dans une matrice de NaCl qui fait office de barrière de diffusion et empêche leur coalescence [6]. Le NaCl peut ensuite être dissous dans l'eau après le recuit et les particules de FePt redispersées dans un solvant apolaire. L'obtention de réseau auto-organisé de nanoparticules de FePt monodisperses et chimiquement ordonnées est alors envisageable. Le défi consistera alors à mettre en œuvre des procédés permettant d'aligner dans une même direction l'axe d'anisotropie uniaxiale de toutes les particules. Pour cela, les dépôts de particules pourraient être réalisés en présence d'un fort champ magnétique, ce qui orientera leur axe d'anisotropie dans la direction du champ magnétique. Pour aider l'orientation de l'axe d'anisotropie dans une même direction, la synthèse de particules cubiques [134], constituées de facettes  $\{100\}$ , est également envisagée : les particules se déposant sur leurs faces  $\{100\}$ , l'orientation selon la direction  $\langle 001 \rangle$  est assurée. Le dépôt sous champ magnétique de ces nanocubes, après un recuit dans une matrice de sel, serait un moyen d'assurer que leur axe d'anisotropie (la direction  $[001]$ ) sera dans une même direction.



# ANNEXES

## Conversion unités CGS en SI

grandeur physique	symbole	unités CGS-Gauss	conversion	unité SI
induction magnétique	$B$	Gauss (G)	$10^{-4}$	T (teslas)
moment magnétique	$m$	emu	$10^{-3}$	A.m <sup>2</sup>
aimantation	$M$	emu/cm <sup>3</sup>	$10^3$	A/m
champ magnétique	$H$	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A/m
énergie	$E$	erg	$10^{-7}$	Joules
densité d'énergie	-	erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$	J/m <sup>3</sup>

## Microscopie électronique en transmission filtrée en énergie (EFTEM)

Le principe de l'imagerie filtrée en énergie repose sur la perte en énergie que les électrons, émis par le filament du microscope, peuvent subir lorsqu'ils interagissent avec les atomes de l'échantillon (diffusion inélastique).

La quantité d'énergie perdue par l'électron lors de la diffusion inélastique dépend de la nature chimique des atomes rencontrés (excitation des électrons de cœur). Le spectre en énergie des électrons transmis présente alors de nombreux pics correspondant aux seuils d'absorption des différents éléments qui constituent l'échantillon.

Ces analyses ont été réalisées à Grenoble par Pascale BAYLE-GUILLEMAUD au moyen d'un microscope électronique en transmission Jeol 3010 muni d'un analyseur GIF (Gatan Image Filter). Cet analyseur, qui constitue un spectromètre magnétique, permet de disperser spatialement les électrons en fonction de leur perte d'énergie (fig. 6.28). L'imagerie filtrée en énergie consiste alors à sélectionner, à l'aide d'une fente, les électrons qui ont perdu une énergie donnée, caractéristique d'un élément chimique, pour former l'image de l'échantillon. On réalise alors une véritable cartographie de la présence de cet élément dans l'échantillon.

Pour obtenir une information quantitative relative à un élément chimique, il est nécessaire de réaliser une image en prenant une fenêtre en énergie centrée sur le pic caractéristique de l'élément (image « post-edge »), ainsi que deux images décalées par rapport au pic (images « pre-edge »). Cette procédure permet de retirer le fond continu important sous les pics et de récupérer la cartographie de l'élément considéré (fig. 6.28).



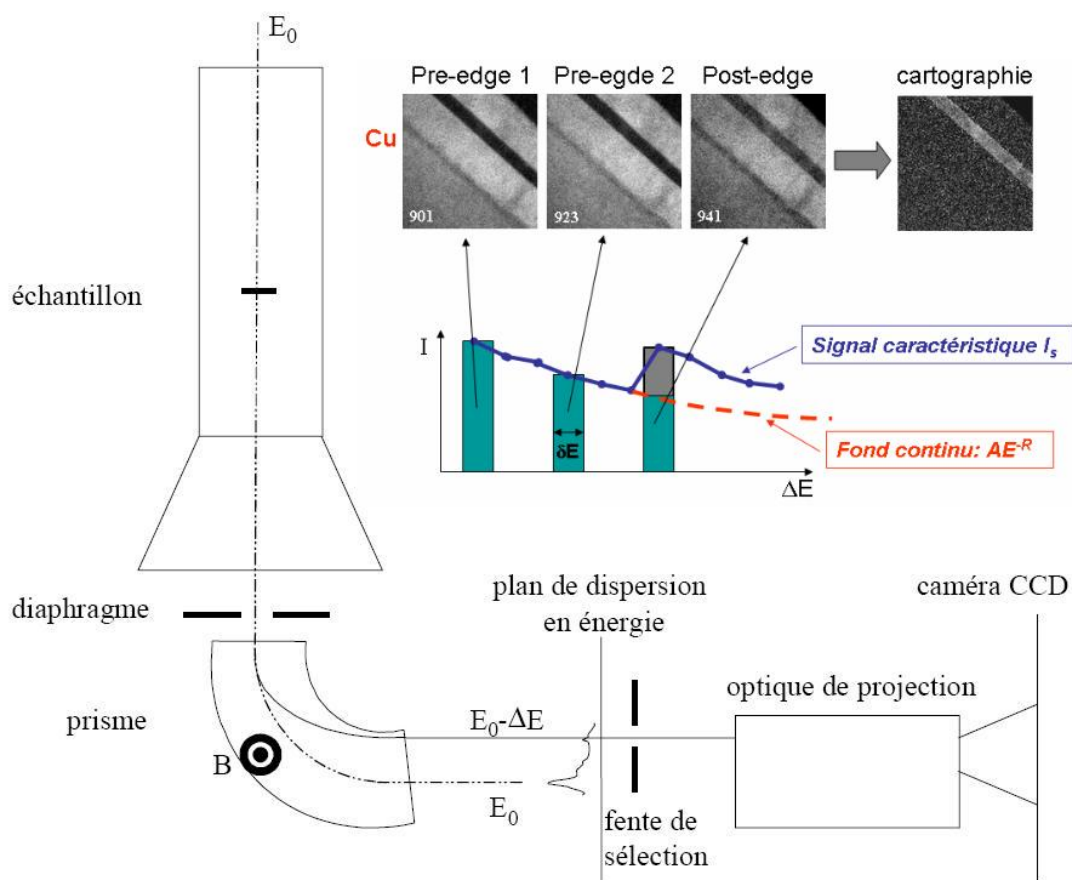
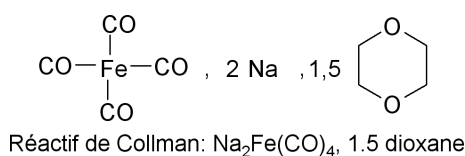
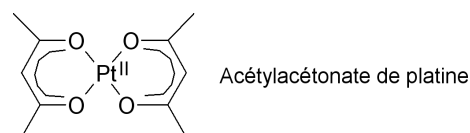
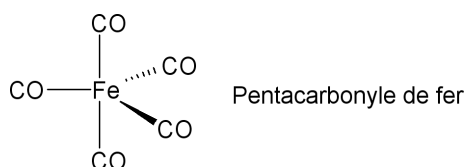
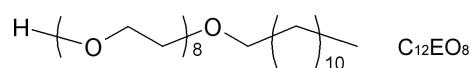
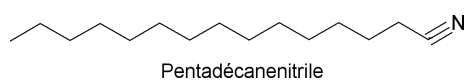
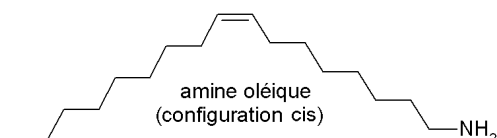
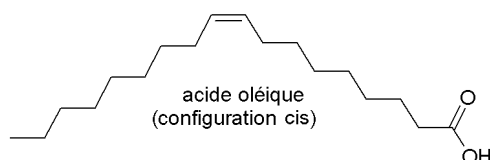
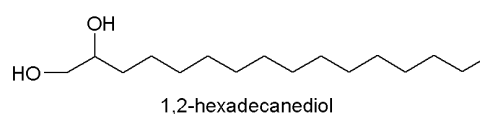
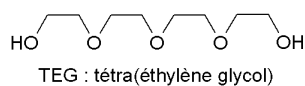
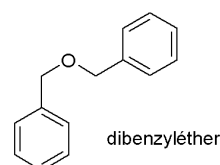
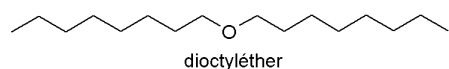


FIG. 6.28 – Principe de l'imagerie MET filtrée en énergie. L'exemple donné correspond à la cartographie de l'élément Cu dans une multicouche NiO/NiFe/Cu/NiFe.

## Formules développées des molécules citées

Pour le réactif de COLLMAN, les ions  $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$  forment une structure complexe avec les ions  $\text{Na}^+$  et le dioxane. La structure cristalline de cette molécule est donnée dans l'article de CHIN *et al.* [154].





# Bibliographie

- [1] Moser, A., K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun et E. E. Fullerton: *Magnetic recording : advancing into the future*. J. Phys. D : Appl. Phys., 35 :R157, 2002.
- [2] Kirk, K. J.: *Switching of nanoscale magnetic elements*. Applied Physics Letters, 75(23) :3683, 1999.
- [3] Chou, S. Y., M. S. Wei, P. R. Krauss et P. B. Fischer: *Single-domain magnetic pillar array of 35 nm diameter and 65 Gb/in<sup>2</sup> density for ultrahigh density quantum magneticstorage*. Journal of Applied Physics, 76(10) :6673, 1994.
- [4] Chou, S. U., W. Wu, C. Bo, Y. S. Xiao, Z. Wei, Z. Lei et K. Linshu: *Large area high density quantized magnetic disks fabricated using nanoimprint lithography*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 16(6) :3825, 1998.
- [5] Sun, S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks et A. Moser: *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*. Science, 287 :1989, 2000.
- [6] Elkins, K., D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Chen et J. Liu: *Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity*. Journal of Physics D Applied Physics, 38(14) :2306, 2005.
- [7] Attané, J.-P.: *Interactions entre parois magnétiques et défauts structuraux, et mise en ordre chimique par irradiation, observées dans des couches minces d'alliages FePt(Pd)*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 2003.
- [8] Weller, D. et A. Moser: *Thermal effect limits in ultrahight-density magnetic recording*. IEEE Transactions on Magnetism, 35(6) :4423, 1999.
- [9] White, R. M.: *Introduction to magnetic recording*. IEEE Press. Piscataway, NJ, 1986.
- [10] Hunt, R.: *A magnetoresistive Readout Transducer*. IEEE Transactions on Magnetism, 7(1) :150, 1971.
- [11] Nesbet, R. K.: *Theory of spin-dependant conductivity in GMR materials*. IBM Journal of Research and Development, 42(1) :53, 1998.
- [12] Belk, N. R., P. K. George et G. S. Mowry: *Measurement of the intrinsic signal-to-noise ratio for high-performance rigid recording media*. Journal of Applied Physics, 59(2) :557, 1986.
- [13] Amoldussen, T. C.: *Bit cell aspect ratio : an SNR and detection perspective*. IEEE Transactions on Magnetism, 34 :1851, 1998.
- [14] Williams, M. L. et R. L. Comstock: *An analytical model of the write process indigital magnetic recording*. 17th Ann. AIP Conf. Proc., 5 :738, 1971.

- [15] Fullerton, E. E., D. T. Margulies, N. Supper, H. Do, M. Schabes, A. Berger et A. Moser: *Antiferromagnetically coupled magnetic recording media*. IEEE Transactions on Magnetics, 39(2) :639, 2003.
- [16] Zhang, Z., Y. C. Feng, T. Clinton, G. Badran, N. Yeh, G. Tamopolsky, E. Girt, M. Munteanu, S. Harkness, H. Richter, T. Nolan, R. Ranjan, S. Hwang, G. Rauch, M. Ghaly, D. Larson, E. Singleton, V. Vas'ko, J. Ho, F. Stagebert, V. Kong, K. Duxstad et S. Slade: *Magnetic Recording Demonstration Over 100Gb/in<sup>2</sup>*. IEEE Transactions on Magnetics, 38(5) :1861, 2002.
- [17] Wood, R., Y. Sonobe, Z. Jin et B. Wilson: *Perpendicular recording : the promise and the problems*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 235 :1, 2001.
- [18] Ruigrok, J. J. M., R. Coehoorn, S. R. Cumpson et H. W. Kesteren: *Disk recording beyond 100 Gb/in<sup>2</sup> : Hybrid recording ?* Journal of Applied Physics, 87(9) :5398, 2000.
- [19] Alex, M., A. Tselikov, T. McDaniel, N. Deeman, T. Valet et D. Chen: *Characteristics of thermally assisted magnetic recording*. IEEE Transactions on Magnetics, 37(4) :1244, 2001.
- [20] Yang, X., C. Liu, J. Ahner, J. Yu, T. Klemmer, E. Johns et D. Weller: *Fabrication of FePt nanoparticles for self-organized magnetic array*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 22(1) :31, 2004.
- [21] Samson, Y., F. Fournel et J. Eymery: *Réseau de particules et procédé de réalisation d'un tel réseau*, 2004.
- [22] Yamamuro, S., Y. Ding, D. Farrell et S. A. Majetich: *Phase transformation and magnetic moment in FePt nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 93(10) :7411, 2003.
- [23] You, C.-C., A. Verma et V. M. Rotello: *Engineering the nanoparticle-biomacromolecule interface*. Soft Matter, 2 :190, 2006.
- [24] Hong, N.O.F.R., T. Emrick et V. M. Rotello: *Surface PEGylation and Ligand Exchange Chemistry of FePt Nanoparticles for Biological Applications*. Chemistry of Materials, 17 :4617–4621, 2005.
- [25] Pankhurst, J.C.Q.A., S. K. Jones et J. Dobson: *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. Journal of Physics D : Applied Physics, 36 :R167–R181, 2003.
- [26] Tartaj, P., M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno et C. J. Serna: *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. Journal of Physics D : Applied Physics, 36 :R182, 2003.
- [27] Gu, H., K. Xu, C. Xu et B. Xu: *Magnetic nanoparticles for protein separation and pathogen detection*. Chemical Communications, 9 :941, 2006.
- [28] Xu, C., K. Xu, H. Gu, X. Zhong, Z. Guo, R. Zheng, X. Zhang et B. Xu: *Nitrilotriacetic Acid-Modified Magnetic Nanoparticles as a General Agent to Bind Histidine-Tagged Proteins*. Journal of the American Chemical Society, 126 :3392–3393, 2004.
- [29] Gu, P.-L. H. H., K. W. T. Tsang, Ling Wang et Bing Xu: *Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram-Positive Bacteria at Ultralow Concentration*. Journal of the American Chemical Society, 125 :15702–15703, 2003.
- [30] Lin, Y.-S., P.-J. Tsai, M.-F. Weng et Y.-C. Chen: *Affinity Capture Using Vancomycin-Bound Magnetic Nanoparticles for the MALDI-MS Analysis of Bacteria*. Analytical Chemistry, 77 :1753, 2005.

- [31] Goodwin, S., C. Peterson, C. Hoh et C. Bittner: *Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 194(1-3) :132, 1999.
- [32] Gao, X., K. Tam, K. M. K. Yu et S. C. Tsang: *Synthesis and Characterization of Thiol-Capped FePt Nanomagnetic Porous Particles*. Small, 1(10) :949, 2005.
- [33] Chiang, P. C., D. S. Hung, J. W. Wang, C. S. Ho et Y. D. Yao: *Engineering water-dispersible FePt nanoparticles for biomedical applications*. IEEE Transactions on Magnetics, 43(6) :2445, 2007.
- [34] Chan, D. C. F., D. B. Kirpotin et J. Paul A. Bunn: *Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron oxides for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of cancer*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 122(1-3) :374, 1993.
- [35] Rosensweig, R. E.: *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 252 :370, 2002.
- [36] Maenosono, S. et S. Saita: *Theoretical Assessment of FePt Nanoparticles as Heating Elements for Magnetic Hyperthermia*. IEEE Transactions on Magnetics, 42(6) :1638, 2006.
- [37] Hornak, J. P.: *The basics of MRI*. <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/>.
- [38] Coroiu, L.: *Relaxivities of different superparamagnetic particles for application in NMR tomography*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 201(1-3) :449, 1999.
- [39] Rong, C.-B., D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Ding, Z. L. Wang, H. Zeng et J. P. Liu: *Size-dependent chemical and magnetic ordering in  $L_{10}$ -FePt nanoparticles*. Advanced Materials, 18(22) :2984, 2006.
- [40] Wu, X. W., K. Y. Guslienko, R. W. Chantrell et D. Weller: *Magnetic anisotropy and thermal stability study on FePt nanoparticle assembly*. Applied Physics Letters, 82(20) :3475, 2003.
- [41] Massalski, T. B.: *Binary alloy phase diagrams*. American Society for Metals. 1986.
- [42] Wang, F., S. Doi, K. Hosoiri et T. Watanabe: *Microstructure of electrodeposited Fe-Pt binary alloy film*. Materials Science and Engineering A, 375-377 :1289, 2004.
- [43] Klemmer, T. J., N. Shukla, C. Liu, X. W. Wu, E. B. Svedberg, O. Mryasov, R. W. Chantrell, D. Weller, M. Tanase et D. E. Laughlin: *Structural studies of  $L_{10}$  FePt nanoparticles*. Applied Physics Letters, 81(12) :2220, 2002.
- [44] Bonakdarpour, A., J. Wenzel, D. A. Stevens, S. Sheng, T. L. Monchesky, R. Löbel, R. T. Atanasoski, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, M. K. Debe et J. R. Dahn: *Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured  $Pt_{1-x}M_x$  ( $M = Fe, Ni$ ;  $0 < x < 1$ ) electrocatalysts for PEM fuel cells*. Journal of The Electrochemical Society, 152(1) :A61, 2005.
- [45] Menshikov, A., T. Tarnoczi et E. Kren: *Magnetic structure of ordered FePt and Fe<sub>3</sub>Pt alloys*. Physica Status Solidi A, 28(1) :K85, 1975.
- [46] Crangle, J. et J. A. Shaw: *The Range of Stability of the Superlattice Pt<sub>3</sub>Fe*. Philosophical Magazine, 7(74) :207, 1962.
- [47] Lipson, H., D. Schoenberg et G. V. Stupart. *J. Inst. Met.*, 67 :333, 1941.
- [48] Kussman, A. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 41 :470, 1950.

- [49] Zhang, F., S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson et I. P. Herman: *Cerium oxide nanoparticles : Size-selective formation and structure analysis*. Applied Physics Letters, 80(1) :127, 2002.
- [50] Swamy, V., D. Menzies, B. C. Muddle, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, Q. Dai et V. Dmitriev: *Nonlinear size dependence of anatase TiO<sub>2</sub> lattice parameters*. Applied Physics Letters, 88 :243103, 2006.
- [51] Perebeinos, V., S.-W. Chan et F. Zhang: *'Madelung model' prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystal size*. Solid State Communications, 123 :295, 2002.
- [52] Nepijko, S. A., E. Pippel et J. Woltersdorf: *Dependence of lattice parameter on particle size*. Physica Status Solidi A, 61(2) :469, 1980.
- [53] Lamber, R., S. Wetjen et N. I. Jaeger: *Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles*. PHYSICAL REVIEW B, 51(16) :10968, 1995.
- [54] Apai, G., J. F. Hamilton, J. Stohr et A. Thompson: *Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters : Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size*. Physical Review Letters, 43(2) :165, 1979.
- [55] Huang, Z., P. Thomson et S. Di: *Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension : A model of elasticity*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 :530, 2007.
- [56] Wulff, G. *Zeitschrift für Kristallographie*, 34 :449, 1901.
- [57] Buttet, J. et J. P. Borel. *Helvetica Physica acta*, 56 :541, 1983.
- [58] Ino, S.: *Stability of multiply-twinned particles*. Journal of The Physical Society of Japan, 27(4) :941, 1969.
- [59] Kittel, C.: *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*. Reviews of Modern Physics, 21(4) :541, 1949.
- [60] Néel, L.: *Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites*. Ann. Geophys., 5 :99, 1949.
- [61] Dormann, J. L., D. Fiorani et E. Tronc: *Magnetic relaxation in fine-particle systems*, tome 98 de *Advances in Chemical Physics*. 1997.
- [62] Stoner, E. C. et E. P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.*, 67 :3475, 1991.
- [63] Walker, M., P. I. Mayo, K. O'Grady, S. W. Charles et R. W. Chantrell: *The magnetic properties of single-domain particles with cubic anisotropy : I. Hysteresis loops*. J. Phys. : Condens. Matter, 5(17) :2779, 1993.
- [64] Zeng, H., J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu et S. Sun: *Interparticle Interactions in Annealed FePt Nanoparticle Assemblies*. IEEE Transactions on Magnetics, 38(5) :2598, 2002.
- [65] Lamer, V. K. et R. H. Dinegar: *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. Journal of American Chemical Society, 72 :4847, 1950.
- [66] Ocana, M., R. Rodriguez-Clemence et C. J. Serna: *Uniform colloidal particles in solution : formation mechanisms*. Advanced Materials, 7(2) :212, 1995.
- [67] Sugimoto, J.: *The Theory of the Nucleation of Monodisperse Particles in Open Systems and its Application to AgBr Systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 150 :208, 1992.
- [68] Sugimoto, J.: *Fine particles : synthesis, characterisation and mechanism of growth*. Marcel Dekker, New York, 2000.

- [69] Shevchenko, E. V., D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase et H. Weller: *Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals : the role of nucleation rate in size control of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals*. Journal of American Chemical Society, 125 :9090, 2003.
- [70] Momose, S., H. Kodama, T. Uzumaki et A. Tanaka: *Fine Tuning of the Sizes of FePt Nanoparticles*. Japanese Journal of Applied Physics, 44(2) :1147, 2005.
- [71] Matijevic, E. et T. Sugimoto: *Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallisation from ferrous hydroxide gels*. Journal of Colloid and Interface Science, 74 :227, 1980.
- [72] Carpenter, E. E.: *Iron nanoparticles as potential magnetic carriers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 225 :17, 2001.
- [73] Rockenberger, J., E. C. Scher et A. P. Alivisatos: *A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides*. Journal of American Chemical Society, 121 :11595, 1999.
- [74] Sun, S.: *Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles*. Advanced Materials, 18 :393, 2006.
- [75] Fertman, V. E.: *Magnetic fluids guidebook properties and applications*. Hemisphere Publishing, New York, 1990.
- [76] Sun, S., E. E. Fullerton, D. Weller et C. B. Murray: *Compositionally Controlled FePt Nanoparticle Materials*. IEEE Transactions on Magnetics, 37(4) :1239, 2001.
- [77] Chen, M., J. P. Liu et S. Sun: *One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size*. Journal of American Chemical Society, 126 :8394, 2004.
- [78] Sun, S., S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray et B. D. Terris: *Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 107 :5419, 2003.
- [79] Jeyadevan, B., K. Urakawa, A. Hobo, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda et M. Takahashi: *Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2, 42 :L350, 2003.
- [80] Elkins, K. E., T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding et Z. L. Wang: *Ultrafine FePt Nanoparticles Prepared by the Chemical Reduction Method*. Nano letters, 3(12) :1647, 2003.
- [81] Nakaya, M., Y. Tsuchiya, K. Ito, Y. Oumi, T. Sano et T. Teranishi: *Novel Synthesis of FePt Nanoparticles and Magnetic Properties of Their Self-assembled Superlattices*. Chemistry Letters, 33(2) :130, 2004.
- [82] Liu, C., X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase et D. Laughlin: *Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 108(20) :6121, 2004.
- [83] Yu, A. C. C., M. Mizuno, Y. Sasaki et H. Kondo: *Atomic composition effect on the ordering of solution-phase synthesized FePt nanoparticle films*. Applied Physics Letters, 85(25) :6242, 2004.
- [84] Saita, S. et S. Maenosono: *Formation Mechanism of FePt Nanoparticles Synthesized via Pyrolysis of Iron(III) Ethoxide and Platinum(II) Acetylacetonate*. Chemistry of Materials, 17 :6624, 2005.



- [85] Nguyen, H. L., L. E. M. Howard, G. W. Stinton, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres et J. S. O. Evans: *Synthesis of Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 18 :6414, 2006.
- [86] Sato, K., B. Jeyadevan et K. Tohji: *Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 289 :1, 2005.
- [87] Sasaki, Y., M. Mizuno, A. C. C. Yu, T. Miyauchi, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Sato et S. Hisano: *Chemically synthesized L10-type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly*. IEEE Transactions on Magnetics, 41(2) :660, 2005.
- [88] Howard, L. E. M., H. L. Nguyen, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes et J. S. O. Evans: *A synthetic route to size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles*. Journal of American Chemical Society, 127 :10140, 2005.
- [89] Zafiropoulou, I., E. Devlin, N. Boukos, D. Niarchos, D. Petridis et V. Tzitzios: *Direct chemical synthesis of L10 FePt nanostructures*. Chemistry of Materials, 19 :1898, 2007.
- [90] Kang, S., Z. Jia, S. Shi, D. E. Nikles et J. Harrell: *Easy axis alignment of chemically partially ordered FePt nanoparticles*. Applied Physics Letters, 86 :062503, 2005.
- [91] Harrell, J., D. Nikles, S. Kang, X. Sun et Z. Jia: *Effect of additive Cu, Ag, and Au on L10 ordering in chemically synthesized FePt nanoparticles*. Journal of the Magnetism Society of Japan, 28(7) :847, 2004.
- [92] Jia, Z., S. Kang, S. Shi, D. Nikles et J. Harrell: *Size effect on L10 ordering and magnetic properties of chemically synthesized FePt and FePtAu nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 97(10) :10J310, 2005.
- [93] Kang, S., J. Harrell et D. Nikles: *Reduction of the fcc to L10 ordering temperature for self-assembled FePt nanoparticles containing Ag*. Nano Letters, 2(10) :1033, 2002.
- [94] Kang, S., D. Nikles et J. Harrell: *Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt-Ag nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 93(10) :7178, 2003.
- [95] Yan, Q., T. Kim, A. Purkayasha, P. G. Ganesan, M. Shima et G. Ramanath: *Enhanced chemical ordering and coercivity in FePt alloy nanoparticles by Sb-doping*. Advanced Materials, 17 :2233, 2005.
- [96] Liu, C., X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, D. Weller, A. Roy, M. Tanase et D. Laughlin: *Reduction of sintering during annealing of FePt nanoparticles coated with iron oxide*. Chemistry of Materials, 17(3) :620, 2005.
- [97] Yamamoto, S., Y. Morimoto, T. Ono et M. Takano: *Magnetically superior and easy to handle L10-FePt nanocrystals*. Applied Physics Letters, 87 :032503, 2005.
- [98] Yamamoto, S., Y. Morimoto, Y. Tamada, Y. K. Takahashi, K. Hono, T. Ono et M. Takano: *Preparation of Monodisperse and Highly Coercive L10-FePt Nanoparticles Dispersible in Nonpolar Organic Solvents*. Chemistry of Materials, 18(22) :5385, 2006.
- [99] Li, D., N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins et J. P. Liu: *Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing*. Journal of Applied Physics, 99 :08E911, 2006.
- [100] Bernas, H., J.-P. Attané, K.-H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert et Y. Samson: *Ordering Intermetallic Alloys by Ion Irradiation : A Way to Tailor Magnetic Media*. Physical Review Letters, 91(7) :077203, 2003.
- [101] Fassbender, J., D. Ravelosona et Y. Samson: *Tailoring magnetism by light-ion irradiation*. J. Phys. D : Appl. Phys., 37 :179, 2004.

- [102] Matsumura, S., T. Horiuchi, K. Yasuda, K. Kaneko, M. Watanabe et T. Masumoto: *Morphological change in FePt nanogranular films induced by irradiation with 100 keV He ions*. Scripta Materialia, 53 :441, 2005.
- [103] Lai, C.-H., C.-H. Yang et C. C. Chiang: *Ion-irradiation-induced direct ordering of L10 FePt phase*. Applied Physics Letters, 83(22) :4550, 2003.
- [104] Wiedwald, U., A. Klimmer, B. Kern, L. Han, H.-G. Boyen, P. Ziemann et K. Fauth: *Lowering of the L10 ordering temperature of FePt nanoparticles by He+ ion irradiation*. Applied Physics Letters, 90 :062508, 2007.
- [105] Seetala, N. V., J. W. Harrell, J. Lawson, D. E. Nikles, J. R. Williams et T. Isaacs-Smith: *Ion-irradiation induced chemical ordering of FePt and FePtAu nanoparticles*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 241 :583, 2005.
- [106] Cotton, F. A. et G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry, 5th edition*. John Wiley and Sons Inc, 1988.
- [107] Jeyadevan, B., A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda et K. Tohji: *Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route*. Journal of Applied Physics, 93(10) :7574, 2003.
- [108] Flüeli, M.: *Observation des structures anormales de petites particules d'or et d'argent par microscopie électronique à haute résolution et diffraction d'électrons par un jet d'agrégats d'argent*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1989.
- [109] Rietveld, H.M. *Acta Cryst.*, 22 :151, 1967.
- [110] Rietveld, H.M. *J. Applied Cryst.*, 2 :65, 1969.
- [111] Malmros, G. et J.O. Thomas. *J. Applied Cryst.*, 10 :7, 1977.
- [112] Khattak, C.P. et D.E. Cox. *J. Applied Cryst.*, 10 :405, 1977.
- [113] P. Thompson, D.E. Cox et J.B. Hastings. *J. Applied Cryst.*, 20 :79, 1987.
- [114] Kittel, C.: *Introduction to solid state theory*. Wiley, New York, 1971.
- [115] Linderöth, S.: *Temperature dependence of the magnetic hyperfine field of chemically prepared amorphous Fe-B alloy particles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 104-107 :167, 1992.
- [116] Hendriksen, P. V., S. Linderöth et P.-A. Lindgard: *Finite-size effects in the magnetic properties of ferromagnetic clusters*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 104-107 :1577, 1992.
- [117] Linderöth, S., L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendriksen et S. A. Sethi: *Magnetization and Mossbauer studies of ultrafine Fe-C particles*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 124 :269, 1993.
- [118] Jamet, M., W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez et D. Mailly: *Magnetic anisotropy in single clusters*. Physical Review B, 69 :024401, 2004.
- [119] Chantrell, R. W., D. Weller, T. J. Klemmer, S. Sun et E. E. Fullerton: *Model of the magnetic properties of FePt granular media*. Journal of Applied Physics, 91(10) :6866, 2002.
- [120] Thirion, C., W. Wernsdorfer, M. Jamet, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez et D. Mailly: *Temperature dependence of switching fields of single 3 nm cobalt nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 91(10) :7062, 2002.
- [121] Chantrell, R. W., N. Walmsley, J. Gore et M. Maylin: *Calculation of the susceptibility of interacting superparamagnetic particles*. Physical Review B, 63 :024410, 2000.

- [122] Dai, Z.R., S. Sun et Z.L. Wang: *Surface Science*, 505 :325, 2002.
- [123] Pearson, R. G.: *Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1*. Journal of Chemical Education, 45 :581, 1968.
- [124] Chabanel, Martial et Bruno Wojtkowiak: *Spectrochimie Moléculaire*. Techniques et Documentation. Piscataway, NJ, 1977.
- [125] Shukla, N., C. Liu, P. M. Jones et D. Weller: *FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles*. Journal of Magnetism and Magnetic materials, 266 :178, 2003.
- [126] Kataby, G., M. Cojocaru, R. Prozorov et A. Gedanken: *Coating Carboxylic Acids on Amorphous Iron Nanoparticles*. Langmuir, 15 :1703, 1999.
- [127] Tao, Y.-T.: *Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum*. Journal of American Chemical Society, 115 :4350, 1993.
- [128] Moskovkin, P., S. Pisov, M. Hou, C. Raufast, F. Tournus, L. Favre et V. Dupuis: *Model predictions and experimental characterization of Co-Pt alloy clusters*. Eur. Phys. J. D, 43 :27, 2007.
- [129] Anders, S., M. F. Toney, T. Thomson, R. F. C. Farrow, J.-U. Thiele, B. D. Terris, S. Sun et C. B. Murray: *X-ray absorption and diffraction studies of thin polymer/FePt nanoparticle assemblies*. Journal of Applied Physics, 93(10) :6299, 2003.
- [130] Wu, X. W., C. Liu, L. Li, P. Jones, R. W. Chantrell et D. Weller: *Nonmagnetic shell in surfactant-coated FePt nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 95(11) :6810, 2004.
- [131] Osuna, J., D. d. Caro, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, J.-M. Broto et A. Fert: *Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor*. The journal of Physical Chemistry, 100(35) :14571, 1996.
- [132] Berkowitz, A. E., J. A. Lahut, I. S. Jacobs et L. M. Levinson: *Spin pinning at ferrite-organic interfaces*. Physical Review Letters, 34(10) :594, 1975.
- [133] Blyholder, G.: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. The Journal of Physical Chemistry, 68(10) :2772, 1964.
- [134] Chen, M., J. Kim, J. P. Liu, H. Fan et S. Sun: *Synthesis of FePt Nanocubes and Their Oriented Self-Assembly*. Journal of American Chemical Society, 128 :7132, 2006.
- [135] Bagaria, H. G., D. T. Johnsona, C. Srivastava, G. B. Thompson, M. Shamsuzzoha et D. E. Nikles: *Formation of FePt nanoparticles by organometallic synthesis*. Journal of Applied Physics, 101 :104313, 2007.
- [136] Samia, A. C. S., J. A. Schlueter, J. S. Jiang, S. D. Bader, C.-J. Qin et X.-M. Lin: *Effect of Ligand-Metal Interactions on the Growth of Transition-Metal and Alloy Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 18(22) :5203, 2006.
- [137] Song, H. M., J. H. Hong, Y. B. Lee, W. S. Kim, Y. Kim, S.-J. Kim et N. H. Hur: *Growth of FePt nanocrystals by a single bimetallic precursor  $[(CO)_3Fe(\mu-dppm)(\mu-CO)PtCl_2]$* . Chemical Communications, page 1292, 2006.
- [138] Rutledge, R. D., W. H. Morris, M. S. Wellons, Z. Gai, J. Shen, J. Bentley, J. E. Wittig et C. M. Lukehart: *Formation of FePt Nanoparticles Having High Coercivity*. Journal of American Chemical Society, 128(44) :14210, 2006.
- [139] Perales-Perez, O., H. Sasaki, A. Kasuya, B. Jeyadevan, K. Tohji, T. Hihara et K. Sumiyama: *Production of monodispersed particles by using effective size selection*. Journal of Applied Physics, 91(10) :6958–6960, 2002.

- [140] Nandwana, V., K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano et J. P. Liu: *Size and Shape Control of Monodisperse FePt Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry C, 111(11) :4185, 2007.
- [141] T. G.-C. Carlos Pecharroman, Juan E. Iglesias: *The Infrared Dielectric Properties of Maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , from Reflectance Measurement on Pressed Powders*. Phys. Chem. Minerals, 22 :21, 1995.
- [142] Chen, M., Y.-G. Feng, X. Wang, T.-C. Li, J.-Y. Zhang et D.-J. Qian: *Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine : Formation, Growth, and Self-Organization*. Langmuir, 23(10) :5296, 2007.
- [143] Bødker, F., S. Mørup et S. Linderøth: *Surface effects in metallic iron nanoparticles*. Physical Review Letters, 72 :282, 1994.
- [144] Labaye, Y., O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche et J. M. D. Coey: *Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 91(10) :8715, 2002.
- [145] Viau, G., F. Fiévet-Vincent et F. Fiévet: *Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols*. Solid State Ionics, 84 :259–270, 1996.
- [146] Lee, Y. h., D. w. Kim, S. i. Shin et S. g. Oh: *Preparation of Au colloid by polyol process using  $\text{NaHCO}_3$  as a buffering agent*. Materials Chemistry and Physics, 100(1) :85, 2006.
- [147] Komarneni, S., H. Katsuki, D. Li et A. S. Bhalla: *Microwave-polyol process for metal nanophases*. Journal of Physics : Condensed Matter, 16 :S1305, 2004.
- [148] Thomson, T., S. L. Lee, M. F. Toney, C. D. Dewhurst, F. Y. Ogrin, C. J. Oates et S. Sun: *Agglomeration and sintering in annealed FePt nanoparticle assemblies studied by small angle neutron scattering and x-ray diffraction*. Physical Review B, 72 :064441, 2005.
- [149] Zeng, H., S. Sun, R. L. Sandstrom et C. B. Murray: *Chemical ordering of FePt nanoparticle self-assemblies by rapid thermal annealing*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 266 :227, 2003.
- [150] Chepulskii, R. V. et W. H. Butler: *Temperature and particle-size dependence of the equilibrium order parameter of FePt alloys*. Physical Review B, 72 :134205, 2005.
- [151] Shukla, N., J. Ahner et D. Weller: *Dip-coating of FePt nanoparticle films : surfactant effects*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 :1349, 2004.
- [152] Sun, S., S. Anders, H. F. Hamann, J.-U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray et B. D. Terris: *Polymer Mediated Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles*. Journal of American Chemical Society, 124(12) :2884, 2002.
- [153] Kodama, H., S. Momose, N. Ihara, T. Uzumaki et A. Tanaka: *Disk substrate deposition techniques for monodisperse chemically synthesized FePt nanoparticle media*. Applied Physics Letters, 83(25) :5253, 2003.
- [154] Chin, H. B. et R. Bau: *The Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 1.5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ . Distortion of the  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  Anion in the Solid State*. Journal of American Chemical Society, 98(9) :2434, 1976.





# Résumé

Les nanoparticules d'alliage FePt, obtenues dans la phase chimiquement ordonnée L1<sub>0</sub>, présentent un fort intérêt pour la réalisation de média magnétiques à très haute densité de stockage ( $>1$  Tb/in<sup>2</sup>). Cette thèse concerne l'étude des propriétés structurales et magnétiques de telles nanoparticules synthétisées par voie chimique.

L'étude détaillée, structurale et magnétique, de particules de FePt (3-4 nm) met en évidence une structure hétérogène en composition : un coeur riche en Pt (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>) et une surface riche en Fe. Cette structure, obtenue pour plusieurs protocoles de synthèse étudiés, est liée à l'influence des ligands (amine et acide oléiques) sur les vitesses d'incorporation du Fe et du Pt. À partir de cette observation, nous avons mis en œuvre un nouveau ligand en remplacement de l'amine, le pentadécanenitrile. Nous avons ainsi obtenu des particules de composition plus homogène, et également aptes à l'auto-organisation sur des substrats.

Les méthodes de synthèse chimique donnent des particules dans la phase chimiquement désordonnée et des recuits à haute température sont nécessaires pour obtenir la phase L1<sub>0</sub>. Malgré la présence d'une structure cœur-coquille, la phase L1<sub>0</sub> est obtenue après un recuit sous vide à 650°C, indiquant que le fer de surface est disponible. Ces recuits s'accompagnent systématiquement d'une forte coalescence des particules. Nous avons donc étudié une voie alternative pour obtenir la phase L1<sub>0</sub> à des températures modérées : l'irradiation par des ions He<sup>+</sup>. Les premiers résultats, encourageants, indiquent une homogénéisation de la composition après irradiation des particules à température modérée, ainsi qu'un accroissement de leur aimantation.

# Abstract

FePt nanoparticles are of significant importance because of their potential application in magnetic storage devices beyond Tbit/in<sup>2</sup>. This work deals with the study of the structural and magnetic properties of chemically synthesised FePt particles.

We show that structural and magnetic properties of the as-grown particles indicate a core-shell structure for nanoparticles prepared with various methods : an iron-depleted core (Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub>) surrounded by a iron-rich shell. Combining structural, magnetic and chemical data, we suggest this structure originates from the difference in the kinetics of incorporation of Pt and Fe, which are mainly controlled by the two ligands (oleic amine and acide). We then investigated a novel combinations of ligands (replacing the amine by pentadecanenitrile), and indeed obtained nanoparticles with a more homogeneous composition.

As-synthesised FePt nanoparticles are in the chemically disordered structure and thermal annealing at 650°C is required to obtain the L1<sub>0</sub> phase. We proved that iron atoms of the shell are available to form of the ordered phase in core-shell nanoparticles. However, thermal annealing of assemblies of nanoparticles results in large sintering. We then started to explore an alternative process relying on irradiation by light ions at moderate temperatures. First results are encouraging as irradiation at 300°C leads to both a more homogeneous composition and a higher magnetisation of the nanoparticles.